Untersuchungen an kationenreichen ternären Oxiden des einwertigen Thalliums

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Markus Blumenberg

Buchum 1976

Untersuchungen an kationenreichen ternären Oxiden des einwertigen Thalliums

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

UNIV.
BIBLIOTHEK
BOCHUM

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Markus Blumenberg

Buchum 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 13.Februar 1976
Referent: Prof. Dr. H. Sabrowsky
Korreferent: Prof. Dr. H. Specker

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1972 bis März 1973 im Institut für anorganische Chemie an der Justus Liebig-Universität Giessen begonnen und von April 1973 bis Oktober 1975 am Lehrstuhl für anorganische Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum abgeschlossen.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Horst S a b r o w s k y,

möchte ich für das gestellte Thema und die stets wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken.

Herrn Professor Dr. Hermann S p e c k e r

danke ich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln.

Inhaltsübersicht

I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Präparative Methoden	
1.	Darstellung von Tl_2O	7
2.	Darstellung von Na_2O	7
3.	Darstellung von K_2O, Rb_2O, Cs_2O	8
4.	Darstellung der Proben	11
5.	Analysen	11
6.	Oxidation mit Sauerstoff	12
III.	Die Kristallstruktur von NaTlO	
1.	Vorbemerkungen	13
2.	Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie an NaTlO	15
3.	Darstellung von Einkristallen von NaTlO	22
4.	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von NaTlO	26
5.	Patterson - Synthese	40
6.	Deutung der Patterson - Synthese für NaTlO	43
7.	Verfeinerung des Strukturmodells für NaTlO	47
8.	Diskussion der Struktur	
IV.	Verbindungen vom Typ MeTlO in den Systemen K_2O/Tl_2O, Rb_2O/Tl_2O und Cs_2O/Tl_2O	
1.	Vorbemerkungen	61

2.	KTlO	62
3.	RbTlO	
3.a.	Darstellung und röntgenographische Untersuchung	65
3.b.	Strukturermittlung von RbTlO	67
3.c.	Einkristalluntersuchungen an RbTlO	70
4.	CsTlO	71
4.a.	Darstellung und röntgenographische Untersuchung	71
4.b.	Einkristalluntersuchungen an CsTlO	73
4.c.	Strukturermittlung von CsTlO	76
5.	Diskussion der isotypen Strukturen von KTlO, RbTlO, CsTlO	81
V.	Verbindungen vom Typ $MeTl_3O_2$	
1.	Vorbemerkungen	88
2.	KTl_3O_2	89
3.	$RbTl_3O_2$	92
4.	$CsTl_3O_2$	95
5.	Zusammenfassung	96
VI.	Untersuchungen zur Bildungsenthalpie ternärer Oxide	98
VII.	Zusammenfassung Diskussion	108
VIII.	Literaturverzeichnis	116

I. Einleitung und Problemstellung

Bei Durchsicht der Literatur nach Arbeiten über anorganische Festkörperchemie fällt auf, daß Untersuchungen über binäre und ternäre Chalkogenide vor allem wegen ihrer großen technischen Bedeutung sehr zahlreich sind. Überraschend ist aber, daß einerseits einfachste Verbindungen wie In_2O oder Au_2O bislang überhaupt nicht dargestellt werden konnten und an anderen lange bekannten Verbindungen wie Tl_2O (1) oder Tl_2S (2) erst aus jüngster Zeit Strukturuntersuchungen vorliegen.

Durch systematische Untersuchungen, die in den letzten 10 Jahren besonders im Arbeitskreis um HOPPE (3) vorgenommen wurden, konnten bei den ternären Oxiden der allgemeinen Zusammensetzung $Me_xM_yO_z$ (Me = Alkalimetall, M = Metall in beliebiger, meist jedoch dreiwertiger Oxidationsstufe) breite Lücken geschlossen werden. Diese Untersuchungen zeigen, daß die Kristallstrukturen sich fast immer auf bekannte Bauprinzipien, wie sie z.B. im NaCl oder im NiAs vorliegen, zurückführen lassen.

Eine strukturchemische Sonderstellung nehmen solche Verbindungen ein, bei denen $x+y=2z$ ist, d.h. bei denen beide Metalle einwertige Kationen bilden. Als erste Verbindung dieses Typs wurde von SABROWSKY und

HOPPE (4) KAgO dargestellt und kristallchemisch näher charakterisiert. Es zeigte sich, daß hierbei völlig neue Bauprinzipien vorliegen. In der Struktur liegen quadratische Ringe mit $\left[Ag_4O_4\right]^{4-}$ -Einheiten vor, wobei die Sauerstoffteilchen auf den Ecken eines solchen Ringes sitzen. Für Kalium unterscheidet sich das Koordinationspolyeder stark von dem im K_2O, wo tetraedrische Umgebung vorliegt, dadurch, daß die Sauerstoffteilchen dieses oktaedrisch umgeben, wobei jedoch zwei auf einer Kante liegende Teilchen des Sauerstoffoktaeders fehlen. Durch die besondere Aufeinanderschichtung der Silber-Sauerstoffringe werden innerhalb der Struktur von KAgO große Hohlräume in Form von Kanälen geschaffen, die sich durch die ganze Struktur ziehen und einen Durchmesser von ca. 3.6 Å aufweisen. In diese Kanäle lassen sich reversibel Gasmoleküle wie Sauerstoff und Stickstoffmonoxid einlagern, wodurch sich Farbe (von farblos nach rot) und magnetisches Verhalten dieser Verbindung ändern (5). Dieser Strukturtyp tritt nun ebenso bei homologen Verbindungen des einwertigen Silbers mit den übrigen Alkalimetallen auf und es konnten auch die isotypen Verbindungen des Kupfers (NaCuO - RbCuO) und Goldes (CsAuO) dargestellt werden (6).

Oft wird die Schrägbeziehung im Periodensystem herangezogen, um Abschätzungen für unbekannte Verbindungen vorzunehmen. Im Hinblick auf Silber spricht man häufig

von einer Schrägbeziehung zum einwertigen Thallium, weshalb es von Interesse war, KTlO dem KAgO gegenüberzustellen. Andrerseits zeigt einwertiges Thallium auch häufig gewisse Ähnlichkeiten zu den Alkalimetallen. Dies hat jedoch nur dann seine Berechtigung, wenn man Verbindungen mit festen Baugruppen des Anionenteils hochgeladener Kationen vergleicht, wie z.B. Tl_2CrO_4, Tl_2SO_4, $TlMnO_4$ und $TlClO_4$, die alle den entsprechenden Kaliumsalzen isotyp sind.

Somit wäre also eine ternäre Verbindung des einwertigen Thalliums einerseits als Analogon zu den oben beschriebenen Silberverbindungen und andrerseits als Mischoxid der Alkalimetalle aufzufassen. Letztere sind bei solchen Untersuchungen bislang, vor allem wegen der zu erwartenden präparativen Schwierigkeiten, vernachlässigt worden. Allerdings zeigen Arbeiten von SIMON (7) an ternären Suboxiden von Caesium mit Rubidium und Caesium mit Kalium, daß hier interessante Strukturen zu erwarten sind.

Für vergleichende Betrachtungen im Rahmen einer Strukturs ystematik ist es nun wichtig, zunächst über die binären Systeme der beteiligten Komponenten unterrichtet zu sein. Deshalb wurden Arbeiten an ternären Oxiden des einwertigen Thalliums erst sinnvoll, nachdem es SABROWSKY (8) und später auch TOURNOUX (9) gelungen war, im System Thallium/Sauerstoff vor allem Tl_2O

kristallchemisch zu charakterisieren. Daß beim Vorliegen von Tl_2O_3, welches sich leicht durch Oxidation von Tl_2O bildet, Tl_4O_3 eine Rolle spielt, sei hier nur angemerkt. Vor allem standen nun aber mit einer zuverlässigen Darstellungsmethode größere Mengen reinen Thallium-I-oxids zur Verfügung.

Nach Darstellung und Aufklärung der Kristallstruktur von KTlO war es nun überraschend, daß die homologen Verbindungen mit Rubidium und Caesium nicht isotyp sind. Für RbTlO wurde gefunden, daß dieses zwar ebenfalls monoklin, jedoch mit 8 statt 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Für CsTlO zeigte die Indizierung von Pulveraufnahmen kubische Symmetrie mit 48 Formeleinheiten in der Elementarzelle an. Bei Voruntersuchungen über NaTlO konnte diese Verbindung hexagonal indiziert werden.

Bemerkenswert an der Struktur des KTlO ist nun, daß hier den Kaliumteilchen die Koordinationszahl 3 gegenüber Sauerstoff zukommt und damit gleiche Verhältnisse wie für Thallium gegenüber Sauerstoff im Tl_2O vorliegen. Für Kalium ist jedoch die Koordinationszahl 3 gegen Sauerstoff ungewöhnlich. Daß hier beim Vergleich von Tl^+ und K^+ die Elektronenschale und Kristallstruktur in ursächlichem Zusammenhang stehen zeigt sich, wenn man die Alkalimetalle insgesamt betrachtet. So kristallisieren die Oxide Li_2O bis Rb_2O im Anti-Calciumfluorid-

Typ, während allein das leicht polarisierbare Caesium im Cs_2O ein Schichtengitter im Anti-Cadmiumchlorid-Typ aufweist, in dem die Cs^+-Teilchen gegen O^{2-} ebenfalls die Koordinationszahl 3 wie Tl^+ im Tl_2O aufweisen. Insofern besteht eine strukturelle Verwandtschaft zwischen Caesium und Thallium und die Strukturen von Cs_2O und Tl_2O stehen wie die Strukturen von $CdCl_2$ und CdJ_2 zueinander. Aus dieser Sicht wäre es nun verständlich, wenn ternäre Oxide der Alkalimetalle mit einwertigem Thallium (MeTlO) in der Reihe (Me= Li, Na,K,Rb) isotyp wären und bei CsTlO entweder der Anti-$CdCl_2$-Typ oder der Anti-CdJ_2-Typ aufträte.

Aufgabe dieser Arbeit war es deshalb, das Auftreten der Strukturen anhand von Guinieraufnahmen und Einkristalluntersuchungen zu sichern. Ein weiterer Aspekt, der sich aus den Gitterenergieberechnungen für KTlO von SABROWSKY (1) ergibt, ist die Frage nach den Bildungsenthalpien solcher Verbindungen. Schon bei der Darstellung der Verbindung KAgO aus K_2O und Ag_2O war aufgefallen, daß reine Proben nur zu erhalten sind, wenn man die Gemische der binären Oxide schnell auf 600°C aufheizt und anschliessend wieder schnell abkühlt. Die Reaktionstemperatur liegt hierbei wesentlich über der Zersetzungstemperatur des Ag_2O. Zudem ist bekannt, daß die Alkalimetalle mit Ausnahme des Lithiums dazu neigen, Peroxide und Superoxide verschiedener Zusammensetzung zu bilden. Die Be-

rechnung des Coulombanteils der Gitterenergie spricht wie beim KTlO auch hier dafür, daß KAgO endotherm bezüglich der Ausgangsstoffe K_2O und Ag_2O gebildet wird.

Nun muß man bei solchen Rechnungen jedoch berücksichtigen, daß lediglich die elektrostatischen Bindungskräfte für ein aus punktförmigen Ladungen bestehendes System berücksichtigt werden, während homöopolare Anteile und London-Energien unberücksichtigt bleiben. Im Vergleich zu solchen Rechnungen interessierten hier deshalb experimentell ermittelte Werte der Bildungsenthalpien.

Im einzelnen sollte untersucht werden:

1. Lassen sich von NaTlO Einkristalle züchten, deren Röntgendaten mit den an Pulvern gemessenen Werten übereinstimmen?

1a. Welche Kristallstruktur liegt bei NaTlO vor?

2. Welche strukturellen Verhältnisse liegen in den Verbindungen RbTlO und CsTlO gegenüber KTlO vor?

3. Welche weiteren Verbindungen (z.B. Na_3TlO_2 oder $NaTl_3O_2$) existieren in den Systemen der einzelnen hier angesprochenen Alkalimetalloxide mit Thallium-(I)-oxid?

4. Sind die aus Coulomb-Energien abgeschätzten endothermen Bildungsenthalpien für ternäre Oxide experimentell zu bestätigen?

II. Präparative Methoden

1. Darstellung von Tl_2O

Tl_2O wurde durch Entwässern von TlOH im Hochvakuum nach einer modifizierten Methode von ROTH und MEICHSNER (11) dargestellt. Reine Proben von TlOH erhält man durch Hydrolyse von Thalliumäthylat, welches seinerseits nach FRICKE und KLEIN (12) durch Reaktion von Thalliummetall mit Sauerstoff und Alkohol gewonnen wird. Thalliummetall (99.99%) wurde von der Fa. Schuchardt, München, bezogen.

2. Darstellung von Na_2O

Die Darstellung von Na_2O erfolgte nach einer Methode von KLEMENC, OFNER und WIRTH (29) durch Reaktion von NaOH (p.a. Fa. Merck,Darmstadt) mit Natriummetall (Fa. Riedel-de Haën, Hannover) im Nickeltiegel. Über die Reinheit der Produkte geben Debyeogramme, die Farbe sowie die acidimetrische Titration von Lösungen der Produkte in Wasser Auskunft. Danach sollte die Reinheit in der Größenordnung 98% Na_2O liegen. Der Rest sollte sich hauptsächlich aus NaOH und Na_2CO_3 zusammensetzen. Außerdem dürften geringste Mengen Natriummetall vorhanden sein. Solche geringen Beimengungen waren jedoch anhand von Guinieraufnahmen nicht nachweisbar.

3. Darstellung von K_2O, Rb_2O, Cs_2O

Die Darstellung der Alkalimetalloxide ist seit langem bekannt und vielfach beschrieben (30). Trotzdem soll hier unsere Methode noch einmal beschrieben werden, da sie zu besonders reinen Produkten führt. Für die Darstellung wurde die in der Abb. I dargestellte Apparatur verwandt.

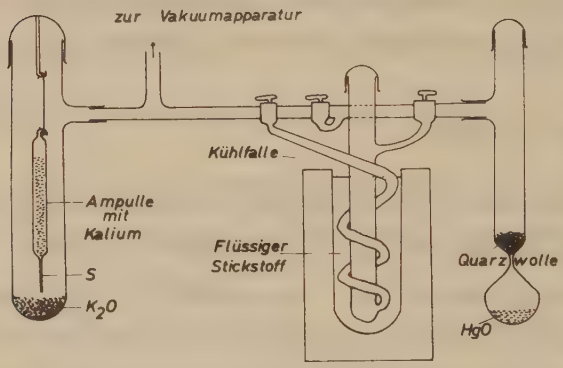


Abb. I Apparatur zur Darstellung der Alkalimetalloxide

Kaliummetall wurde von der Fa. Riedel-de Haën, Hannover, bezogen und zunächst zur Reinigung einer zweifachen Destillation in einer Apparatur aus Pyrexglas im Vakuum unterzogen. Dabei wurde nach einer Vorschrift von BRAUER (31) verfahren.

Rubidium- und Caesiummetall wurden aus den Chloriden (p.a. Fa. Merck, Darmstadt) durch Umsetzung mit elementarem Calcium dargestellt und anschließend im Hochvakuum zweimal destilliert. Darstellung und Destillation sind ebenfalls bei BRAUER (31) beschrieben.

Die so gereinigten Metalle wurden in Ampullen abgeschmolzen, so daß jeweils Portionen von 4g zur Verfügung standen. Diese Ampullen wurden mit abgebrochener Spitze S (s. Abb. I) in das Reaktionsrohr gehängt und im Vakuum durch leichtes Erwärmen von außen entleert. Die leeren Ampullen wurden entfernt und zurückgewogen. In das Quarzrohr wurden 90% einer für Me_2O berechneten Menge HgO eingefüllt und mit einem Quarzwollebausch im unteren verdickten Teil des Rohres abgesperrt. Reaktionsrohr und Quarzrohr waren über die Kühlfalle , die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, verbunden. Für die Belüftung mit Argon war die Kühlfalle mit einer Ringleitung versehen, so daß kein Argon kondensieren konnte.

Die gesamte Apparatur wird auf Hochvakuum (ca. 10^{-4} Torr) evakuiert und gegen den Pumpenteil der Vakuumapparatur anschließend verschlossen. Das im Reaktionsrohr befindliche Alkalimetall wird nun mit fächelnder Flamme bis auf ca. 200°C erhitzt und dann das Quecksilberoxid langsam zersetzt. Der sich bildende Sauerstoff wird durch die Kühlfalle geleitet,um eventuell anhaftendes Quecksilber zu kondensieren. Sauerstoff und Alkalimetall

kommen hierbei unmittelbar zur Reaktion, die jedoch so kontrolliert abläuft, daß keine Gefahr besteht. Dabei ist darauf zu achten, daß die Zersetzung kontinuierlich erfolgt und die Reaktion nicht zum Stillstand kommt, da sich sonst Krusten bilden, die eine Durchreaktion behindern. Das so erhaltene Reaktionsgut ist zunächst von uneinheitlichem Aussehen. Zum Teil bilden sich an der Oberfläche Peroxide und auch wegen des von vornherein gegebenen Unterschusses an Sauerstoff im inneren der Proben Suboxide unterschiedlicher Zusammensetzung, wie sie aus den Arbeiten von SIMON (32) bekannt sind.

Durch Mörsern unter Argon werden die Proben zunächst mechanisch homogenisiert und in einem Ofen anschließend unter Vakuum langsam auf ca. 300°C erwärmt. Das überschüssige Metall reagiert nun mit den Peroxiden zum gewünschten Oxid. Nichtverbrauchtes Metall destilliert ab und schlägt sich an den kälteren Stellen des Rohres nieder. Erneutes Mörsern nach dem Abkühlen und nochmaliges Tempern bei 300°C beseitigt letzte Alkalimetall- und Peroxidspuren. Das nach dieser Methode erhaltene K_2O ist farblos,während Rb_2O schwach gelblich und Cs_2O orangerot aussehen.

Von allen Produkten wurden Debyeogramme angefertigt und ausgewertet. Mit Hilfe von Ausgleichsrechnungen wurden die Gitterkonstanten berechnet und mit den entsprechen-

den Werten aus der Literatur verglichen. Es waren keine nichtindizierbaren Reflexe vorhanden.

Gitterkonstanten:

K_2O :	gef.:	a = 6.43 Å	Lit.(33): a = 6.436 Å
Rb_2O:	gef.:	a = 6.72 Å	Lit.(13): a = 6.74 Å
Cs_2O:	gef.:	a = 4.26 Å	Lit.(13): a = 4.256 Å
		c = 18.97 Å	c = 18.99 Å

Acidimetrische Titration von in Wasser gelösten Proben mit 0.01n H_2SO_4 erbrachten keine wesentlich von den berechneten Werten abweichenden Ergebnisse.

4. Darstellung der Proben

Sämtliche hier dargestellten Proben wurden durch Tempern von Gemischen der binären Oxide in Silberbömbchen im Argonstrom dargestellt. Proben aus mit Thalliumaluminat ausgekleideten Korundtiegeln zeigten dieselben Eigenschaften. Jedoch erwies sich die Präparation in Silber als praktischer. Die angewandten Temperaturen wurden entsprechend der thermischen Belastbarkeit der Alkalimetalloxide variiert.

5. Analysen

Sämtliche hier beschriebenen Proben sind wasserlöslich.

Dabei bilden sich die entsprechenden Alkalihydroxide und Thallium-I-hydroxid. Durch acidimetrische Titration mit 0.01n H_2SO_4-Lösung und potentiometrischer Anzeige lassen sich die Hydroxidgehalte der Lösungen bestimmen. Aus dieser Lösung wird dann der Thalliumgehalt nach einer Methode von KOLTHOFF, ZINTL und RIENÄCKER (34) durch Titration mit 0.01n $KBrO_3$-Lösung titriert.

Die ca. 300 - 400mg Substanz enthaltende Lösung wurde auf 1000ml verdünnt und zunächst mit Schwefelsäure neutralisiert (s.o.). 25ml wurden entnommen mit 25 ml destilliertem Wasser verdünnt und ca. 5 ml HCl zugesetzt. Nach Erwärmen der Lösung auf 60°C erfolgt dann die Titration unter Beobachtung der Potentialänderung im Vergleich zu einer Kalomelelektrode. Als Anzeigegerät wurde ein Kompensiometer der Fa. Colora Messtechnik GMBH, Lorch/Württ., verwandt.

6. Oxidation mit Sauerstoff

Eine weitere Kontrolle der Zusammensetzung der Proben wurde für die Verbindungen MeTlO dadurch erreicht, daß sie mit molekularem Sauerstoff bei 300°C zur dreiwertigen Stufe oxidiert wurden. Aus der Gewichtszunahme und aus Röntgenaufnahmen wurde geschlossen, daß die entsprechenden bekannten $MeTlO_2$ -Verbindungen entstanden waren. Diese Ergebnisse können als indirekter Beweis für den Sauerstoffgehalt der Proben angesehen werden.

III. Die Kristallstruktur von NaTlO

1. Vorbemerkungen

Bei Voruntersuchungen (10) konnte gezeigt werden, daß im System Na_2O/Tl_2O die Verbindung NaTlO darstellbar ist. Jedoch war es bisher nicht gelungen, reine Proben dieser Verbindung zu erhalten und an Einkristallen die Struktur aufzuklären. Durch hexagonale Indizierung eines Pulverdiagramms wurden folgende Gitterparameter ermittelt:

$$a = 3.436\ \text{Å} \qquad c = 11.51\ \text{Å} \qquad c/a = 3.45$$

Die Dichte wurde zu

$$d_{pyk} = 6.82\ \text{gcm}^{-3}$$

experimentell bestimmt und daraus mit Hilfe des Zellvolumens von 70.9 cm^3 die Zahl der Formeleinheiten zu $Z = 2$ errechnet. Modellrechnungen für unterschiedliche Strukturvorschläge brachten jedoch zu diesen Pulverdaten keine befriedigenden Übereinstimmungen der beobachteten mit den berechneten Intensitäten.

Vor allem aber überraschte, daß keine Isotypie mit der Struktur des KTlO festzustellen war. Zudem hatte schon früher SABROWSKY (1) gefunden, daß in der homologen Reihe KTlO, RbTlO und CsTlO offenbar keine Isotypie vorliegt.

Insofern scheinen die Oxothallate(I) eine Sonderstellung unter den bisher bekannten kationenreichen Oxiden einzunehmen.

Ein anderer wichtiger Aspekt bei der Darstellung kationenreicher Oxide ist die Frage nach der Koordinationszahl der Kationen in Bezug auf Sauerstoff. So war im KTlO überraschend die Koordinationszahl 3 für Kalium gegenüber Sauerstoff aufgetreten. Damit waren dem Kalium durch das Thallium jene Koordinationsverhältnisse aufgezwungen worden, wie sie sonst für Alkalimetalle nur beim Caesium im Caesiumoxid (13) zu finden sind. Zu fragen war also nun, ob auch das Natrium mit seiner noch weniger leicht polarisierbaren Elektronenschale in der Lage sein würde, die Koordinationszahl 3 gegen Sauerstoff einzunehmen. Diese Frage war jedoch nur zu beantworten, wenn es gelang, für Einkristalluntersuchungen brauchbare Einkristalle der Verbindung NaTlO darzustellen. Dazu war es nötig, eine Methode zur Reindarstellung zu finden, was mit Hilfe der Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie erreicht werden sollte. Besonders interessierten deshalb der Schmelz- und Zersetzungspunkt der Verbindung. Ferner war zu hoffen, Aussagen über die Wärmetönung der Reaktion aus den binären Oxiden zu gewinnen, um Vergleichswerte für Berechnungen aus Gitterenergien zu haben.

2. Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie an NaTlO

Bei diesen Untersuchungen schien es zunächst nötig, auch die physikalischen Daten der Ausgangsverbindungen zu sichern. Zwar liegen über das Na_2O genügend zuverlässige Daten vor (14), jedoch ist unser Wissen über das Tl_2O noch lückenhaft, was nicht zuletzt darauf zurückzuführen ist, daß es erst durch Vervollkommnung der Darstellungsmethoden in letzter Zeit gelang, genügend reine Proben von Tl_2O darzustellen (1).

Tl_2O und Na_2O haben nun beide die Eigenschaft, sich unter Lufteinfluß zu zersetzen (Bildung von Hydroxid, Carbonat und höheren Oxidationsstufen beim Thallium). Diesen Eigenschaften war bei den DTA- und TG-Untersuchungen Rechnung zu tragen. Außerdem bereitet das Tiegelmaterial wegen des aggressiven Charakters der beiden Komponenten einige Schwierigkeiten. Noch empfindlicher gegen athmosphärische Bedingungen als die Ausgangskomponenten ist schließlich die gebildete Verbindung selbst, so daß die Experimente einige Schwierigkeiten aufwarfen. Für die hier vorgenommenen Untersuchungen stand eine Simultan-Thermo-Analyse-Apparatur, Modell 429, der Fa. Netzsch/Selb zur Verfügung, die die Deutsche Forschungsgemeinschaft bereitgestellt hat. Dieses Gerät gestattet es, sowohl unter Schutzgas als

auch unter Vakuum simultan DTA- und TG-Messungen vorzunehmen. In der Abb. 1 ist die Probenanordnung wiedergegeben.

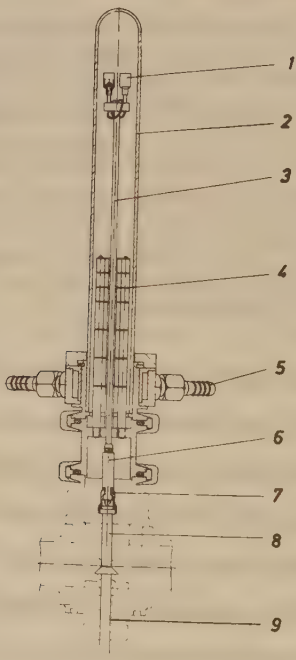


Abb. 1 Probenanordnung

1 Probenbecher
2 Schutzrohr aus Korund (vakuumdicht)
3 Probenträger mit Durchführungen für Thermoelemente
4 Strahlungsschutz
5 Kühlung
6. Verbindungsflansch
7 elektrische Verbindungen
8 Verlängerungsstück zum Waagebalken
9 Durchführung zum Wägesystem

Die verwandten Thermoelemente bestanden aus Pt-Pt/Rh 10%. Die Probenbecher waren aus Reinstsilber der Fa. Degussa/ Hanau hergestellt. Ein Schema des Wäge- und Meßprinzips ist in der Abb. 2 wiedergegeben.

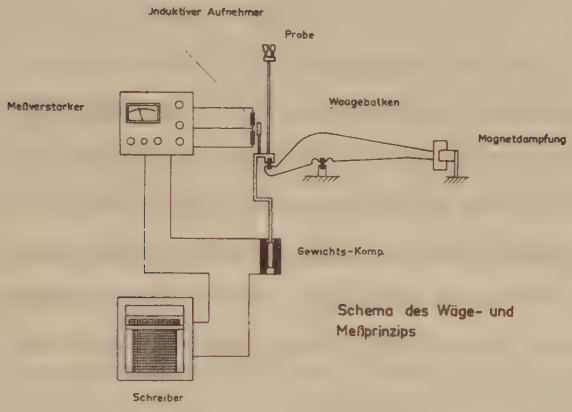


Abb. 2

Für die Messung wurden ca. 200 mg der zu untersuchenden Substanz unter Schutzgas in die DTA-Becher eingefüllt. Dazu diente eine Apparatur, wie sie schon früher beschrieben (10) wurde, um Reaktionsbömbchen unter Ausschluß von Luft mit Substanz zu füllen. Die Becher wurden mit einem Deckel verschlossen, der in der Mitte eine Bohrung aufwies, damit flüchtige Bestandteile entweichen konnten. Für alle Versuche diente als Inertsubstanz Al_2O_3. Das Mengenverhältnis von Substanz zu Inertsubstanz wurde an Hand der Neumann-Kopp'schen Regel abge-

schätzt, um die Wärmekapazität beider Gefäße ungefähr gleich groß zu halten. Die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit beider Substanzen ließ sich nur empirisch ausgleichen. Damit sollte verhindert werden, daß schon von vornherein eine zu große "Drift" in der DTA-Kurve auftrat.

Die zu untersuchenden Substanzen wurden in den verschlossenen Bechern auf den Meßkopf aufgesetzt, das Gerät verschlossen und auf einen Endpartialdruck von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ Torr evakuiert. Als Aufheizgeschwindigkeit erwies sich eine Rate von $5^{\circ}C$/min als geeignet, nachdem in verschiedenen Vorversuchen auch andere Aufheizgeschwindigkeiten ausprobiert worden waren.

Nach mehreren Vorversuchen konnte für Tl_2O folgendes festgestellt werden:

Das DTA-Diagramm zeigt lediglich einen thermischen Effekt bei $592^{\circ}C$. Bei dieser Temperatur ist eine starke Gewichtsabnahme zu registrieren. Dies läßt darauf schließen, daß diese Temperatur dem Sublimationspunkt von Tl_2O entspricht. Ein endothermer Effekt ohne Gewichtsveränderung, der dem Schmelzpunkt entsprechen sollte, ließ sich nicht feststellen.

Dieses Ergebnis widerspricht den Angaben, die der Literatur zu entnehmen sind (15), in denen von Schmelz- und Siedepunkten berichtet wird, die wesentlich von dem hier

gefundenen Wert abweichen. Allerdings fehlen in der Literatur auch häufig Angaben, auf welche Weise die Proben dargestellt wurden. Zu beachten ist, daß in der Literatur auch von einer Tl_2O-Modifikation bei 300°C berichtet wird. Die hier gefundenen Werte stehen jedoch im Einklang zu der Darstellungsart von Einkristallen von Tl_2O, wie sie von SABROWSKY (1) angegeben werden. In einem Ofen konnten beim Erhitzen über 600°C sublimierte Einkristalle an den kälteren Stellen der verwandten Korundtiegel erhalten werden, während das übrige Reaktionsgut nicht geschmolzen war.

Die Auswertung der DTA- und TG-Kurven für Gemische von Tl_2O und Na_2O im molaren Verhältnis 1:1 ergab folgende Ergebnisse:

Zunächst war festzustellen, daß gegenüber reinem Tl_2O mehrere thermische Effekte auftraten. Zunächst erscheint bei 273°C ein breit verschmierter endothermer Peak, der mit keinerlei Gewichtsveränderung verbunden ist. Dieser könnte mit der Reaktion der Komponenten gemäß

$$Na_2O + Tl_2O = 2\ NaTlO\ ;\ \Delta H = + x\ kcal/mol$$

verbunden sein, d.h. mit einer endothermen Reaktion. Die Annahme, daß es sich hier um eine endotherme Reaktion handelt, wird durch die an späterer Stelle beschriebenen Lösungsexperimente gestützt, (s. Kap VI). Zum weiteren

zeigen Debyeogramme von hier entnommenen Proben, daß eine deutliche Veränderung der Reflexabfolge gegenüber den Ausgangsgemischen vorliegt. Die Abb. 3 zeigt ein solches Debyeogramm im Vergleich zu einem Gemisch in Abb. 4,

Abb. 3 Debyeogramm Na_2O/Tl_2O aus DTA-Versuch; Temperatur im Bereich 300°C; CuKα-Strahlung

Abb. 4 Debyeogramm Na_2O/Tl_2O Gemisch 1:1; CuKα-Strahlung

Allerdings bleibt festzuhalten, daß die später als NaTlO angesprochene Verbindung mit eigener Kristallstruktur hier noch nicht vorliegt. Eine Indizierung des Debyeogramms gelang leider nicht, da aus diesen DTA-Proben Einkristalle nicht zu isolieren waren. Eventuell steht die Kristallstruktur dieser Proben mit der beim KTlO aufgefundenen Form in Zusammenhang; jedoch sind bisher Indizierungsversuche in dieser Richtung gescheitert. Dies ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, daß die Debyeogramme reich-

lich diffuse Linien aufweisen die zu nur ungenauen $\sin^2\Theta$-Werten führen. Für die hier besprochenen Systeme der Alkalimetalloxide mit Thallium-I-oxid wäre es sehr interessant, wenn es gelänge, neben der später aufgeklärten Struktur eine weitere, wie KTlO geordnete Niedertemperaturmodifikation für NaTlO aufzufinden.

Beim weiteren Aufheizen der Probe erschien der nächste Peak bei einer Temperatur von 483°C. Es handelte sich um einen sehr ausgeprägten endothermen Effekt, der wiederum von keiner Gewichtsveränderung begleitet war. Aus der Abkühlungskurve, bei der ein gleichstarker exothermer Effekt bei einer Temperatur von 477°C zu beobachten war wurde vermutet, daß es sich hier um den Schmelzpunkt der Substanz handeln sollte. Zudem waren Proben, die unmittelbar nach erreichen dieser Temperatur abgekühlt wurden, stets geschmolzen.

Dieser starke Peak ging dann unmittelbar in einen weiteren endothermen Peak über. Durch Extrapolation über die Tangenten beider Peaks wurde ein Effektbeginn von 509°C ermittelt.Das Auftreten dieses Peaks war mit einer starken kontinuierlichen Abnahme im Gewicht der Probe verbunden. Hier tritt also offenbar Zersetzung der Verbindung ein, wobei Tl_2O entweichen sollte, dessen Flüchtigkeit bekannt ist. In der folgenden Abb. 5 ist der Verlauf der DTA- und TG-Kurve schematisch wiedergegeben.

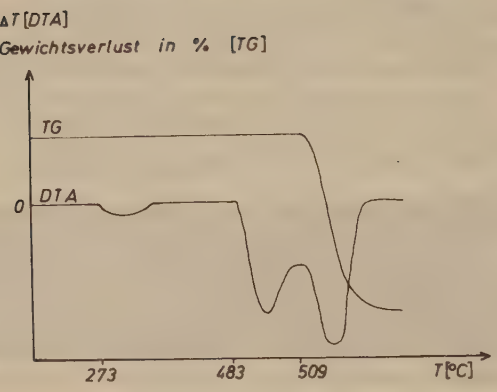


Abb. 5 Verlauf der DTA- und TG-Kurven (schematisch)

3. Darstellung von Einkristallen von NaTlO

Aus den DTA- und TG-Untersuchungen ergibt sich, daß eine Darstellung von Einkristallen der Verbindung NaTlO bei Temperaturen unterhalb von 483°C erfolgen sollte. Vor allem aber sollte eine Temperatur von 509°C auf keinen Fall überschritten werden. Diese Bedingungen waren früher in Unkenntnis der obigen Ergebnisse nicht eingehalten worden.

Bei neuen Versuchen wurde nun so vorgegangen, daß ein Gemisch von Na_2O/Tl_2O im molaren Verhältnis 1:1 zunächst in einem Bömbchen aus Reinstsilber in einem Argonstrom auf 500°C aufgeheizt wurde und anschließend sofort wie-

der abgekühlt wurde. Das erhaltene Produkt war von schwarzer metallisch glänzender Farbe. Es wurde feinst gemörsert, wobei eine intensiv rote Farbe zum Vorschein kam, und anschließend wieder in Silberbömbchen eingefüllt. Diese wurden nunmehr bei 460-470°C im Argonstrom mehrere Wochen getempert. Auf diese Weise war gewährleistet, daß auf der einen Seite keine Schmelze vorlag (aus geschmolzenen Produkten lassen sich nur schwer Einkristalle gewinnen) zum anderen aber Kristallisation durch Diffusion stattfinden konnte. Solcher Art dargestellte Substanzen zeigen Debyeogramme, wie sie die Abb. 6 wiedergibt. Außerdem wurden von den Pulvern Guinieraufnahmen abgefertigt, die in Abb. 7 wiedergegeben wird.

Abb. 6 Debyeogramm von NaTlO bei 460-470°C getempert
CuKα-Strahlung

Abb. 7 Guinieraufnahme von NaTlO; CuKα_1-Strahlung

Die dargestellten Proben waren vollständig in Wasser lös-

lich. Für Analysen wurden 200 mg der Substanz in Wasser gelöst und anschließend acidimetrisch mit 0.01 n H_2SO_4-Lösung titriert. Anschließend wurde dieselbe Probe auf ihren Tl^+-Gehalt untersucht. Dazu wurde die Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und bei 60°C mit 0.01n $KBrO_3$-Lösung titriert. Die Endpunktsanzeige erfolgte potentiometrisch mit einer Kalomelvergleichselektrode. Für Tl^+ wurden folgende Werte gefunden und berechnet:

Tl^+ gef.: 83.1% ber.: 83.9%

Aus diesen Werten und der acidimetrischen Titration läßt sich der Wert für Na^+ berechnen:

Na^+ gef.: 9.7% ber.: 9.4%

Diese Analysenergebnisse zeigen, daß man davon ausgehen darf, daß die Verbindung NaTlO vorliegt.

Aus dem kristallinen Produkt war es nun möglich, Einkristalle zu präparieren. Die äußere Gestalt solcher Kristalle stellte flache Tafeln dar, die vielfach hexagonale Winkel von 120° erkennen ließen. Zur Präparation der Einkristalle wurde eine Apparatur verwandt, wie sie seit langem bei Arbeiten mit empfindlichen Substanzen als nützliches Gerät Anwendung findet. Die Apparatur ist schematisch in der folgenden Abb. 8 wiedergegeben. Eine solche Apparatur gestattet es, auch solche Kristalle in Markröhrchen aus Lindemannglas zu präparieren, die sich an der Luft sofort zersetzen würden, da die Substanzen hier durch einen ständigen Strom an getrocknetem Argon

vor eindringender Luft geschützt werden.

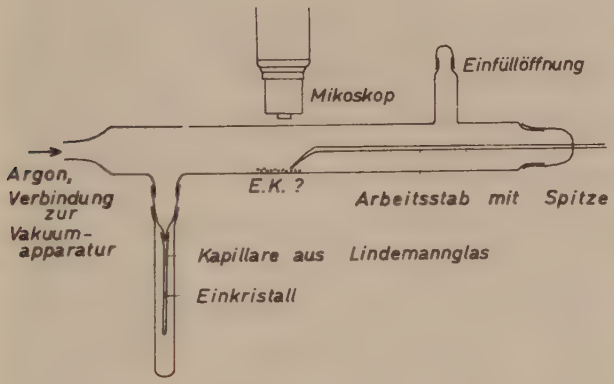


Abb. 8 Apparatur zur Sortierung und Präparation von Einkristallen

Aus der Menge der eingebrachten Kristalle wird unter dem Mikroskop ein geeigneter Kristall ausgesucht und mit einem Arbeitsstab aus Glas unter dem Mikroskop langsam zu den Kapillaren aus Lindemannglas vorgeschoben. In den Markröhrchen werden die Kristalle dadurch befestigt, daß die Rohre sich nach unten zu verengen und die Körper einfach steckenbleiben. Diese Methode ist äußerst mühsam, läßt sich aber wegen der extremen Empfindlichkeit der hier beschriebenen Substanzen nicht umgehen.

4. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von NaTlO

Die so präparierten Kristalle wurden in Röhrchen abgeschmolzen und mit Wachs auf einem Goniometerkopf befestigt. Anschließend wurden sie auf einem Weissenberggoniometer der Fa. Huber/Rimsting im Röntgenstrahl einjustiert. Nach wochenlangen Justierarbeiten zeigte es sich, daß die meisten dieser Kristalle vielfach verwachsen und für Einkristalluntersuchungen nicht brauchbar waren. Lediglich 2 von 26 so mühsam ausgesuchten und einjustierten Kristallen ließen an Hand des Röntgendiagramms erkennen, daß hier Einkristalle vorlagen.

Von einem ausgewählten, nach [010] justierten Kristall wurden Drehkristall-, Weissenberg-, Prezessions- sowie Laue- und Cone-axisaufnahmen angefertigt. Die Aufnahmen und die daraus gewonnenen reziproken Gitter sind in den folgenden Abb. 9-23 wiedergegeben.

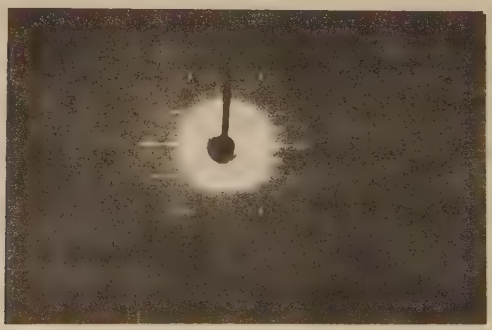


Abb. 9 Drehkristallaufnahme von NaTlO nach [010]; MoK α

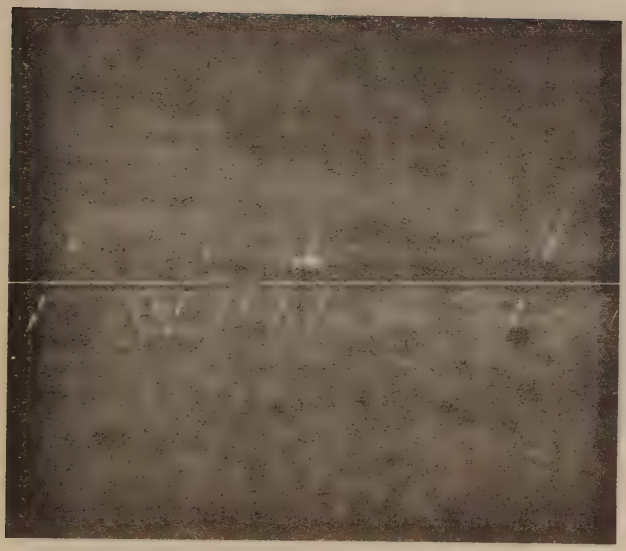


Abb. 10 NaTlO; Weissenbergaufnahme , (h0l)-Ebene, MoK_α

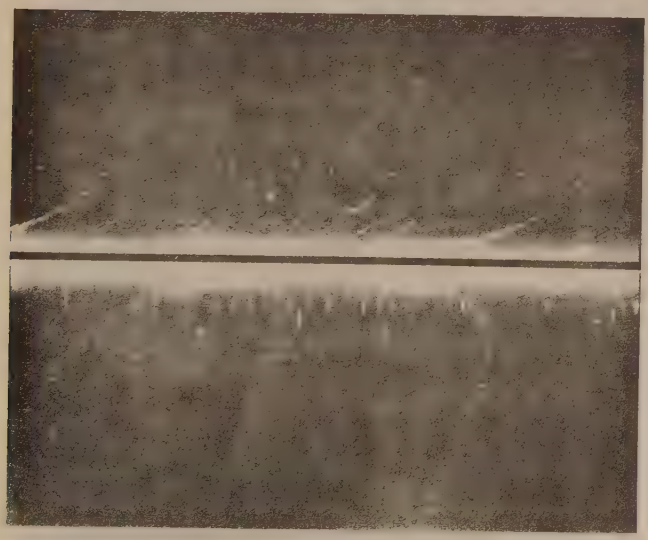


Abb. 11 NaTlO; Weissenbergaufnahme, (h1l)-Ebene, MoK_α

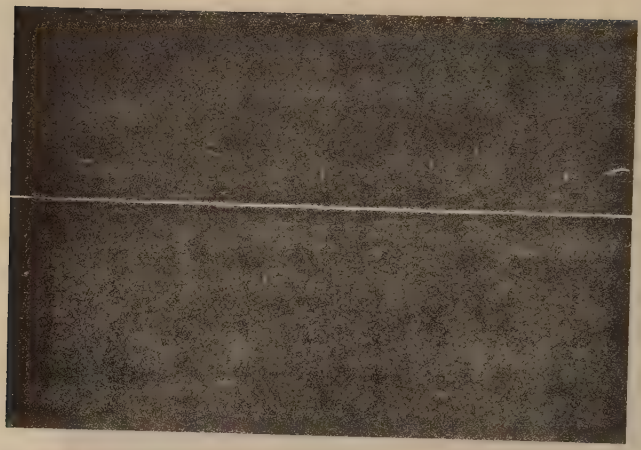


Abb. 12 NaTlO; Weissenbergaufnahme, (h2l)-Ebene, MoK_α

Abb. 13 Prezessionsaufnahme von NaTlO, (h0l)-Ebene, MoK_α

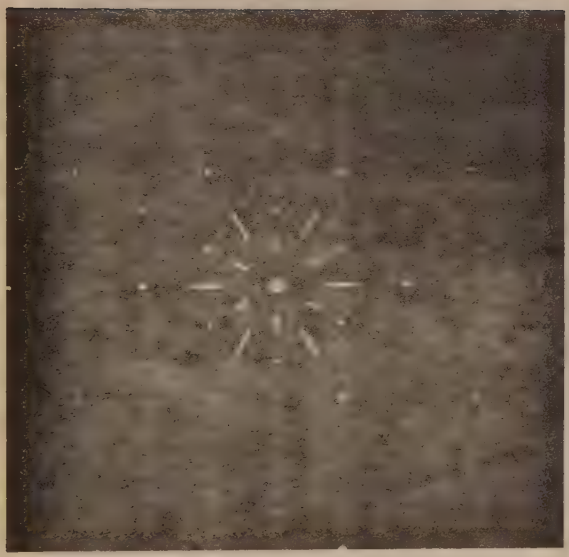


Abb. 14 Prezessionsaufnahme von NaTlO, (hk0)-Ebene, MoK_α

Abb. 15 Prezessionsaufnahme von NaTlO, (hk1)-Ebene, MoK_α

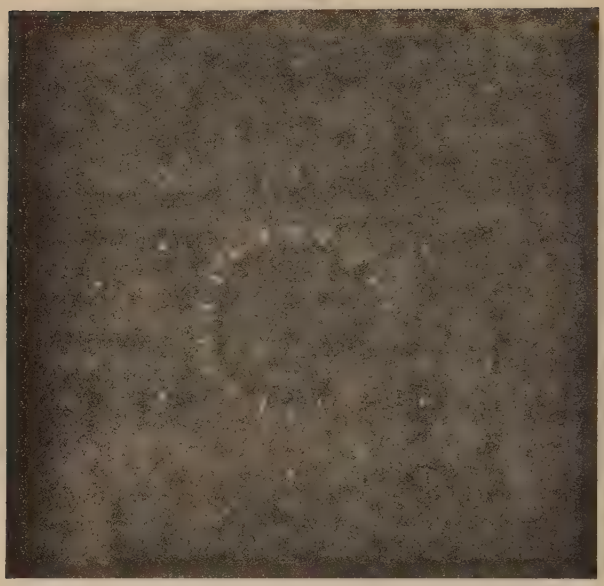


Abb. 16 Prezessionsaufnahme von NaTlO, (hk3)-Ebene, MoK_α

Abb. 17 Prezessionsaufnahme von NaTlO, (hk4)-Ebene, MoK_α

Abb. 18 Laueaufnahme nach $[h0l]$, MoK_α

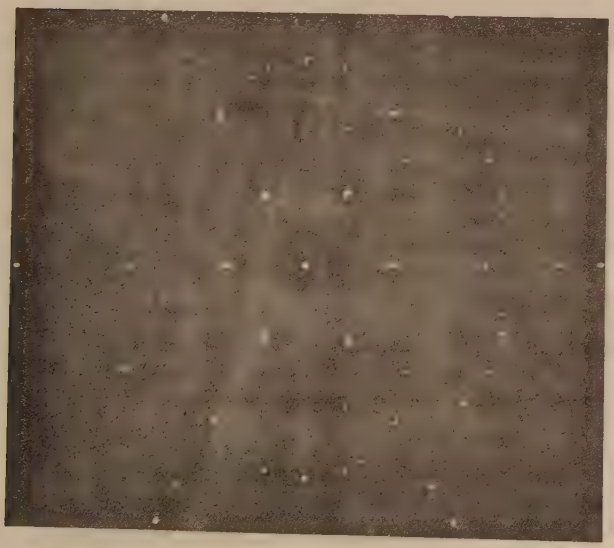


Abb. 19 Laueaufnahme nach $[hk0]$, MoK_α

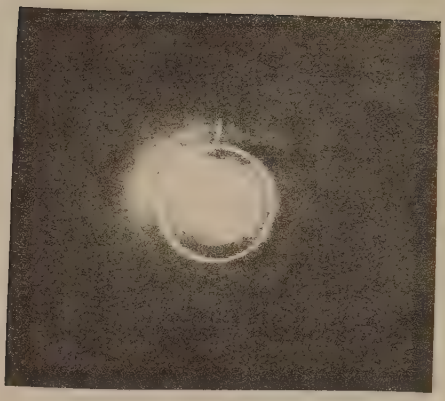


Abb. 20 Cone-axisaufnahme nach [001], MoK_α

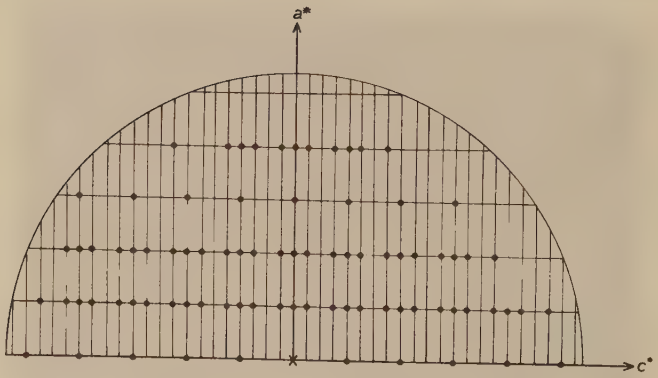


Abb. 21 Reziprokes Gitter von NaTlO nach [h0l]

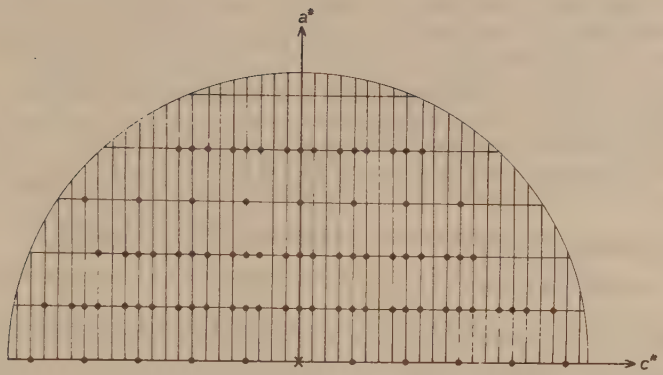


Abb. 22 Reziprokes Gitter von NaTlO nach [h2l]

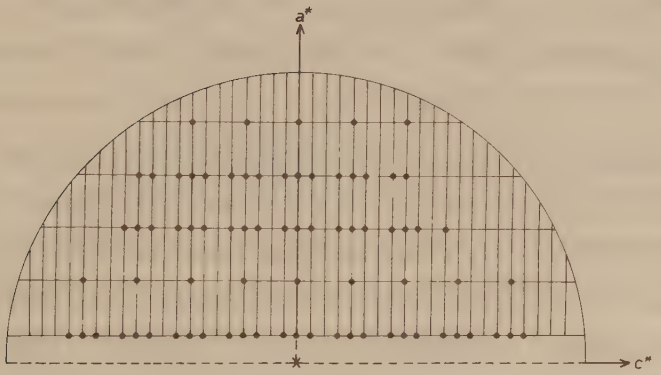


Abb. 23 Reziprokes Gitter von NaTlO nach [h1l]

Da aus den Prezessionsaufnahmen die hexagonale Symmetrie der Elementarzelle des NaTlO eindeutig hervorgeht, was die Laue-Aufnahmen unterstreichen, konnten die Gitterkonstanten aus den reziproken Gittern und den Drehkristall- und Cone-axisaufnahmen ermittelt werden. Es gilt:

$$a = \frac{2K}{a^* \sqrt{3}} \text{ Å} \qquad c = \frac{K}{c^*} \text{ Å}$$

K ist hier eine Konstante, die das Maßsystem beinhaltet, das für die reziproken Gitter gilt. In diesem Fall ist $K = 10\lambda$, wobei für MoK_α-Strahlung der Wert 7.1069 cm Å resultiert, wenn a^* in cm dem reziproken Gitter entnommen wird. Dabei bestätigten sich die bereits früher aus Pulverdaten für hexagonale Indizierung errechneten Gitterparameter (s. Vorbemerkungen zu diesem Kapitel). Zudem konnte gezeigt werden, daß Pulver und Einkristall dieselbe Verbindung sein müssen.

Zur Gewinnung der Intensitätsdaten wurden die Filme mit einem Photometer ausgemessen. Die so ermittelten Daten erwiesen sich aber als nicht genügend brauchbar, da extrem starken Reflexen solche mit nur geringer Intensität gegenüberstanden. Dies hatte zur Folge, daß sich die sehr starken Reflexe im Sättigungsbereich der Filmschwärzung bewegten, und im Vergleich zu den schwachen Reflexen wesentlich zu klein gemessen wurden.

Für weitere Untersuchungen stand am Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität ein Vierkreisdiffraktometer der Fa. Hilger& Wats zur Verfügung. Da nur wenige Reflexe auf den Weissenbergaufnahmen aller Schichten zu sehen waren, mußten diese hinreichend genau vermessen werden. Um dies zu erreichen, wurde insgesamt fast ein ganzer Halbraum der Lagekugel unter maximaler Ausnutzung der apparativen Parameter mit insgesamt 827 Reflexen vermessen. Durch Zusammenfassung und Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe wurden dann schließlich entsprechend der hexagonalen Symmetrie 178 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten, von denen 25 als unbeobachtet angesehen wurden.

Das Auffinden einer Raumgruppe im hexagonalen System gestaltete sich zunächst sehr schwierig. Aus Filmdaten waren allgemeine Auslöschungsbedingungen von: (001) mit l=4n gefunden worden. Hinzu kamen als spezielle Auslöschungsbedingungen: Wenn h-k = 3n, dann l = 4n.
Solche Auslöschungsbedingungen sind zunächst im hexagonalen System nicht vorgesehen. Daraus entwickelte sich der Verdacht, es könne sich hier um eine pseudohexagonale Symmetrie handeln, wie man sie auch im KTlO findet. Daß jedoch Isotypie zum KTlO nicht vorliegt, konnte an Pulverdaten gezeigt werden (10). Als weitere Möglichkeit bot sich an, daß es sich hier um eine zufällige Auslöschungsbedingung handelt, der in Wirklichkeit die Bedingung (001) mit l = 2n zugrunde liegt. Bestätigt wur-

de diese Vermutung, als neben Molybdänstrahlung mit einer Wellenlänge von 0.71069 Å auch Kupferstrahlung mit einer Wellenlänge von 1.54178Å zur Anwendung kam. Nunmehr wurden die Reflexe soweit auseinandergezogen, daß z.B. der Reflex (002) aus dem Schatten des Rückstrahlfängers heraustauchte. Eine Prezessionsaufnahme der (h0l)-Ebene mit Cu-Strahlung ist in der Abb. 24 zu sehen.

Abb. 24 Prezessionsaufnahme von NaTlO, (h0l)-Ebene, CuK_α
Der Pfeil weist auf den Reflex 002

Ein Vergleich mit der Aufnahme in Abb. 13 zeigt deutlich den Unterschied auf. Für die nunmehr bestätigten Auslöschungen mit

$$00l : \quad l = 2n$$

kommen die Raumgruppen

$$P6_3/m - C_{6h}^2 \quad \text{und} \quad P6_322 - D_6^6$$

in Frage. Beide Raumgruppen müssen hier als gleichrangig angesehen werden. Für die Berechnungen wurde die zentrische Raumgruppe gewählt.

Auf Grund der guten Zusammenarbeit mit dem Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität und insbesondere mit Herrn Prof.Dr.Kurt SAHL war es möglich, für diesen Kristall eine Absorptionskorrektur vorzunehmen und mit den dort vorhandenen Programmen zu verbesserten Intensitätswerten zu kommen. Diesem Programm "DATAPH" liegen Überlegungen von BUSING und LEVY (16) sowie in weiterführung von COPPENS, LEISEROWITZ und RABINOVICH (17) zugrunde.

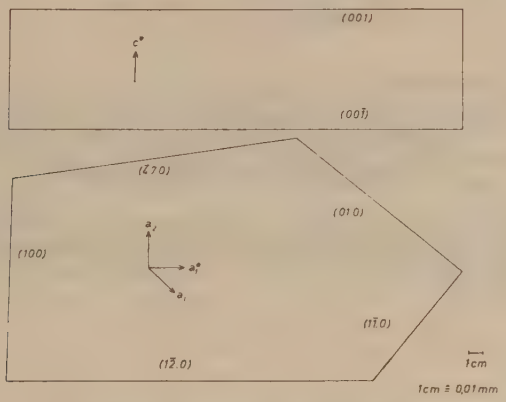


Abb. 25 Form des Kristalls, Abmessungen und Indizierungen der Kanten

Die Korrektur läßt sich an Kristallen beliebiger Symmetrie mit rational indizierbaren Flächen durchführen. Das Programm schließt unmittelbar an die Ermittlung der Intensitätsdaten auf dem Vierkreisdiffraktometer an. Zunächst wird der Kristall unter dem Polarisationsmikroskop genau vermessen. Da die Orientierung des Kristalls zum Röntgenstrahl aus den Einkristallaufnahmen genau bekannt ist, lassen sich den Begrenzungsflächen rationale Indices zuordnen. Anschließend wird in einem kristallographisch ausgezeichneten Punkt der Ursprung gewählt und die Entfernung der Kanten von diesem Ursprung durch Fällen des Lotes vermessen. In der Abb. 25 sind die Form, die Abmessungen und die Indizierung des hier benutzten Kristalls wiedergegeben.
Die Absorptionskorrektur verläuft nun so, daß der Kristall in kleinste Unterkristalle von nahezu würfelförmiger Gestalt rechnerisch zerlegt wird. In diesem Fall waren dies insgesamt 512 Volumenelemente bei einem Gesamtkristallvolumen von 0.01086 cm^3. Für jedes dieser Volumenelemente wird nun der Absorptionsfaktor A bestimmt. Es gilt:

$$A = \int \frac{1}{V} e^{-\mu (r_1 + r_2)} \, dV$$

Es bedeuten: V = Volumen des Kristalls
μ = Absorptionskoeffizient in cm^{-1}
r_1 = Weg des Primärstrahls im Volumenelement
r_2 = Weg des gebeugten Strahls

Der Absorptionskoeffizient μ errechnet sich dabei nach einer Formel aus den "International Tables for X-Ray Crystallography" (18) zu:

$$\mu = \frac{n}{V_e} \sum_i (\mu_a)_i$$

n = Zahl der Formeleinheiten
μ_a = Atomarer Absorptionskoeffizient des Elementes a (entnommen den"International Tables" s.o.)
V_e = Volumen der Elementarzelle

Für die Verbindung NaTlO mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt

$\mu_{Na}=12.2\ 10^{-23}cm^2$ $\mu_{Tl}=4030\ 10^{-23}cm^2$ $\mu_{O}=3.49\ 10^{-23}cm^2$

und damit $\mu = 687.25\ cm^{-1}$

Die Gesamtabsorption stellt sich nun als Summe aller Einzelwerte dar und läßt sich für jeden Reflex mit den Indices (hkl) nach Richtung und Betrag berechnen.

Die nunmehr absorptionskorrigierten Intensitäten werden weiterhin einer Datenreduktion unterworfen. Zunächst wird der Polarisationsfaktor berücksichtigt. Hier wird der Tatsache Rechnung getragen, daß der nicht polarisierte Primärstrahl bei Reflexion an einer Netzebene polarisiert wird und zwar um so mehr, je größer der Beugungswinkel Θ ist. Dabei tritt bei 45^o ein Maximum auf. Es gilt für die Intensität I im Verhältnis zur ursprünglichen Intensität I_o:

$$I = I_o \left(\frac{1 + \cos^2 2\Theta}{2}\right)$$

Außerdem ist eine Korrektur über den Lorentzfaktor vorzunehmen, welcher eine Funktion des Beugungswinkels und der Aufnahmetechnik darstellt. Es wird damit der Tatsache Rechnung getragen, daß äußere Reflexe länger auf der Ewaldkugel verweilen und damit in Reflexionsstellung sind als innere Reflexe.
Die nun vorliegenden Intensitätsdaten sind proportional zum Betrag des Quadrates des Strukturfaktors:

$$I = k|F^2|$$

5. Patterson - Synthese

Mit den so korrigierten Daten war es möglich, zur hexagonalen Symmetrie eine Patterson-Synthese zu rechnen. Nach PATTERSON (19) wird die Funktion

$$P_{(\vec{u}\vec{v}\vec{w})} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left| F_{(hkl)}^2 \right| \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

benutzt, um die vektorielle Beziehung zwischen mehreren den Röntgenstrahl in der Elementarzelle brechenden Atomen bezüglich Abstand und Richtung festzulegen unabhängig vom Phasenwinkel und anderen Phasenbeziehungen. Dies ergibt sich aus der Bedeutung des Strukturfaktors F. Er ist dem Betrag nach die resultierende Amplitude des abgebeugten Röntgenstrahls, die sich durch vektorielle Addition aus den Wellenzügen die von allen Teilchen der Elementarzelle ausgehen zusammensetzt. Wäre sein Absolutbetrag bekannt, so könnte die Struktur unmittelbar ermittelt werden. Da jedoch lediglich das Quadrat zur Verfügung steht, bleibt die Ermittlung des Vorzeichens die zentrale Frage bei der Strukturaufklärung. PATTERSON fand nun heraus, daß einem Peak mit den Vektor-Koordinaten $\vec{u}\vec{v}\vec{w}$ zwei Atomlagen im Realgitter mit den Koordinaten $x_1y_1z_1$ und $x_2y_2z_2$ folgendermaßen zugrunde liegen:

$\vec{u} = x_1 - x_2$

$\vec{v} = y_1 - y_2$

$\vec{w} = z_1 - z_2$

Die relative Höhe eines Patterson-Peaks ist dem Produkt der Elektronenzahlen der Atome bzw. Ionen 1 und 2 proportional. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß mehrere Patterson-Peaks zusammenfallen. Die Aufgabe der Deutung einer Patterson-Synthese ist es nun, herauszufinden, aus welchen "Komponenten" sich ein jeweiliger Peak zusammensetzt und welche Lageparameter der einzelnen Atome bzw. Ionen ihm zugrunde liegen.

In den folgenden Abb. 26, 27 und 28 sind 2 Patterson-Schnitte und eine Projektion für die Struktur von NaTlO wiedergegeben.

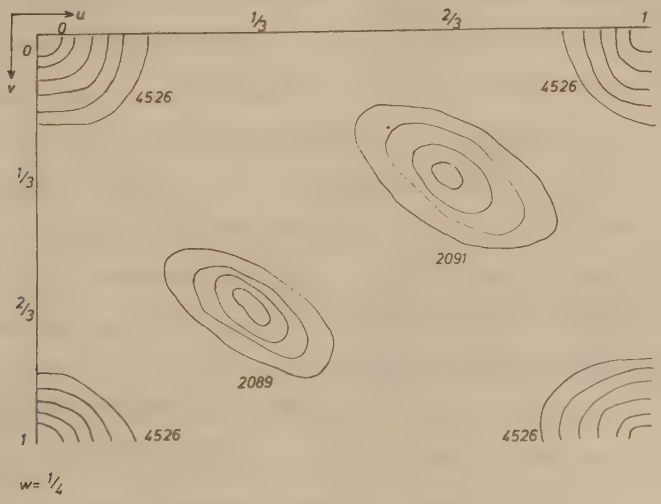


Abb. 26 Pattersonschnitt senkrecht [001]

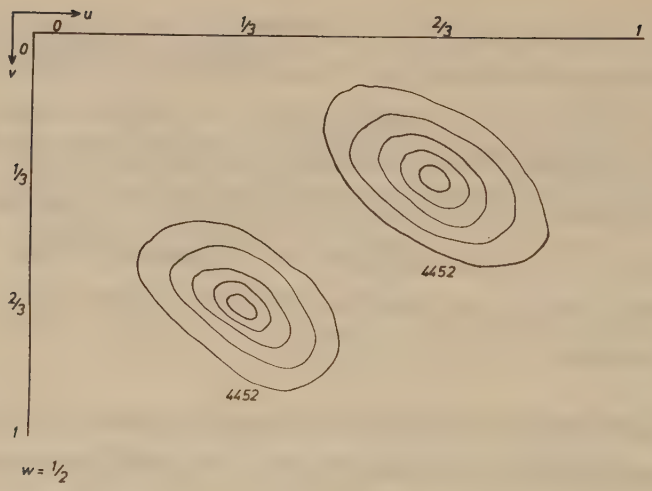


Abb. 27 Pattersonschnitt senkrecht [001]

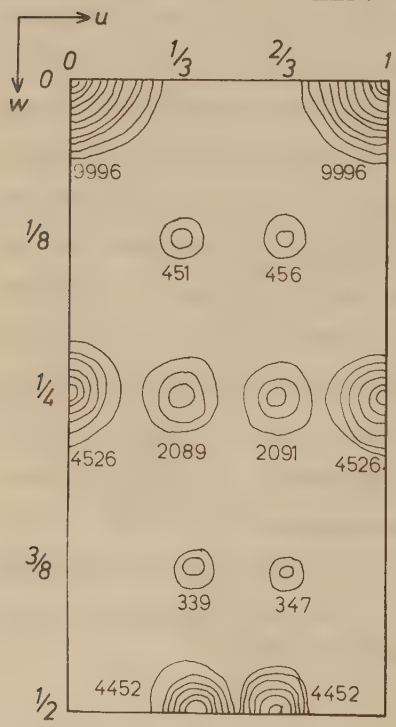


Abb. 28 Pattersonprojektion nach [010]

6. Deutung der Patterson - Synthese für NaTlO

Die Deutung der hier vorliegenden Patterson-Synthese bereitete große Schwierigkeiten. Aus der Zahl der Formeleinheiten NaTlO von 2 pro Elementarzelle geht hervor, daß 6 Atome in der Elementarzelle vorhanden sind. Dafür gilt, daß insgesamt $(6)^2 - 6 = 30$ Patterson-Peaks vorhanden sein müßten. Andrerseits ist zu berücksichtigen, daß wegen des starken Unterschieds im Streuvermögen der Atome (Tl^+ hat 80 Elektronen, Na^+ und O^{2-} haben jeweils 10 Elektronen) sehr starke Peaks solchen mit sehr geringer Höhe gegenüberstehen sollten. Da 2 Thalliumatome in der Elementarzelle vorhanden sind, sollten $(2)^2 - 2 = 2$ Tl-Tl -Peaks von grosser Höhe vorhanden sein. Betrachtet man die Abb. 28 so erkennt man, daß 4 Peaks mit einer relativen Höhe von ca. 4500 vorhanden sind und zusätzlich noch 4 weitere mit einer Höhe von ca. 2100. Demgegenüber sollten sich Na-Tl und O-Tl -Peaks in der Größenordnung 300 bis 400 bewegen, so daß nicht angenommen werden kann, daß diese Peaks durch Summation mehrerer Na-Tl und O-Tl -Vektoren entstanden sein könnten. Aus der Abmessung der Elementarzelle und der Dichte geht aber nun zweifelsfrei hervor, daß nur 2 Formeleinheiten und damit nur 2 Schweratome vorhanden sind. Dieser Widerspruch schien lange Zeit nicht lösbar.

Der Zusammenhang wurde erst bei nochmaliger Betrachtung der Auslöschungsbedingungen sichtbar. Zwar war durch die Aufnah-

men mit Cu-Strahlung bewiesen worden, daß hier für die (001)-Reflexe die Auslöschungsbedingungen l = 2n vorliegen, jedoch liegt den Aufanhmen für starke Reflexe die Auslöschungsbedingung l = 4n zugrunde. Diese starken Reflexe (004), (008), (0012) usw. sollten aber auf die Anordnung der Tl-Teilchen in der Elementarzelle zurückzuführen sein. Darin steckt nun die Aussage, daß innerhalb der Zelle bezüglich der schweren Teilchen eine Translation um 1/4 der c-Achse vorliegen sollte. Dieser Bedingung können aber 2 Teilchen nicht gerecht werden. Zudem verlangen die Raumgruppen $P6_3/m$ und $P6_322$ in ihren 2-zähligen Punktlagen eine Translation um 1/2 der c-Achse, was starken Reflexen (002), (004), (006) usw. entsprechen würde.

Aus den hier dargelegten Betrachtungen und Überlegungen scheint zweifelsfrei hervorzugehen, daß die schweren Atome eine 4-zählige Punktlage belegen müssen und zwar zwangsweise bei 2 Teilchen jeweils zur Hälfte.

Die hier berechnete Patterson-Synthese zeigt nun folgende Peaks mit den Koordinaten $\hat{u}\hat{v}\hat{w}$:

I. : mit der Höhe ca. 4000

1/3 2/3 1/2; 2/3 1/3 1/2; 0 0 1/4; 0 0 3/4

II.: mit der Höhe ca. 2000

1/3 2/3 1/4; 2/3 1/3 1/4; 1/3 2/3 3/4; 2/3 1/3 3/4

III.: mit der Höhe ca. 450

1/3 2/3 1/8; 2/3 1/3 1/8; 1/3 2/3 3/8; 2/3 1/3 3/8
1/3 2/3 5/8; 2/3 1/3 5/8; 1/3 2/3 7/8; 2/3 1/3 7/8

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Koodinaten $\vec{w}$ um einen Betrag a in der Größenordnung 1/80 variieren können, da insgesamt 80 Schnitte senkrecht zu $[001]$ gerechnet wurden.

Aus diesen Patterson-Daten kann zunächst einmal der Schluß gezogen werden, daß bezüglich der Atomlagen den x- und y-Parametern spezielle Werte zukommen sollten, da hier lediglich Differenzen von 1/3, 2/3 und 0 vorkommen. Das heißt, hier sollte es sich um eine Schichtenstruktur handeln. Dabei sollen die Schichten im Folgenden so gekennzeichnet werden:

A = (1/3 2/3 z) B = (2/3 1/3 z) C = (0 0 z)

Nimmt man nun an, daß ein Patterson-Peak der Gruppe II als Single-Peak im Sinne von HARKER (20), d.h. als Peak, der nur durch Wechsewirkung eines Tl-Atoms mit einem anderen Tl-Atom hervorgerufen wird, anzusprechen ist, so hieße dieses, daß in den vorgeschlagenen Raumgruppen jeweils die Punktlage 4f mit Thallium zu belegen ist. Hierbei sollte nach dem schon eingangs erwähnten Konzept der Besetzungsfaktor 1/2 betragen.

Als letzter Schritt war nun noch der z-Parameter zu finden. Hierzu wird eine als Minimum-Funktion bezeichnete Methode

verwandt. Legt man nämlich zwei Patterson-Synthesen so übereinander, daß der Single-Peak der einen den Ursprungspeak der anderen bedeckt, so zeigen vereinfacht ausgedrückt die nun auftretenden"Koinzidenzen" die Struktur. Der Ursprung der Elementarzelle liegt dabei zwischen Single-Peak und Ursprung auf halber Strecke. Dies bedeutet, daß der z-Parameter für die hier beschriebene Struktur sich unmittelbar ergibt, wenn man den Vektor $\vec{w}$ halbiert. Diese Überlegungen führen aus der Punktlage 4f mit z = w/2 = 0.125 zu folgender Vektorentabelle, die die einzelen Peaks der Patterson-Synthese der Gruppen I. und II. erklären soll.

Tabelle zur Erklärung der Patterson-Vektoren

Punktlagen	A 0.125	B 0.875	B 0.625	A 0.375
A 0.125	0	A 0.750	A 0.500	C 0.250
B 0.875	B 0.250	0	C 0.750	B 0.500
B 0.625	B 0.500	C 0.250	0	B 0.750
A 0.375	C 0.750	A 0.500	A 0.750	0

Die Vektorentabelle erklärt hinreichend, warum die Patterson-Synthese 4 Peaks mit der Höhe 4000 (Gruppe I.) und 4 weitere mit der Höhe 2000 (Gruppe II.) aufweist, da 4 der in der Tabelle aufgeführten Vektoren doppelt vorkommen und somit die doppelte Höhe aufweisen sollten.

7. Verfeinerung des Strukturmodells von NaTlO

Mit dieser Übereinstimmung ist das Modell für die Thalliumlagen so plausibel, daß nunmehr zur genaueren Ermittlung der Atomlagen bezüglich der Parameter z_i Least-Square-Rechnungen vorgenommen werden konnten. Dabei werden die variablen Parameter so verändert, daß die gemessenen Daten mit für dieses Modell berechneten Daten in optimaler Übereinstimmung sind. Ein Maß für die Richtigkeit eines betrachteten Modells ist der Reliability- oder kurz R-Wert. Er ist definiert als:

$$R = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum |F_o|}$$

F_o = beobachtete Strukturfaktoren

F_c = für ein Modell berechnete Strukturfaktoren

Schon erste Rechnungen dieser Art zeigten für $z_{Tl^+} = 0.125$ einen R-Wert von 0.16 bei alleiniger Berücksichtigung der Thalliumlagen.

Da anzunehmen war, daß allein durch die Thalliumatome wegen ihrer die Na^+ und O^{2-}-Teilchen überragenden Elektronendichte die Vorzeichen der Strukturfaktoren festgelegt werden, wurden mit den aus diesem Strukturvorschlag gefundenen Vorzeichen für die beobachteten Strukturfaktoren Fourier- und Differenzfouriersynthesen gerechnet. Die

Fouriersynthese zeigt im Gegensatz zur Pattersonsynthese direkt die Elektronendichteverteilung innerhalb der Elementarzelle an. Den Rechnungen liegt dabei folgende Formel zugrunde

$$\rho_{(xyz)} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{(hkl)} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

ρ bedeutet hier die Elektronendichte am Ort xyz .

Zieht man nun von der Gesamtelektronendichte innerhalb der Elementarzelle die der Thalliumatome ab, so erhält man im Idealfall die Verteilung der Elektronen der noch zu berücksichtigenden Elemente Natrium und Sauerstoff. Dies geschieht in der Differenzfouriersynthese. Bei diesen Rechnungen zeigte sich folgendes:

1. An den Stellen, auf denen Thalliumatome plaziert waren, war noch deutlich eine "Restelektronendichte" registrierbar.
2. Zusätzlich waren Peaks in (000) und (001/2) erkennbar.
3. Alle Peaks waren von vergleichbarer Höhe, was man für die isoelektronischen Teilchen O^{2-} und Na^{+} auch erwarten sollte.

Diese Ergebnisse lassen folgenden Schluß zu:

Die bisher nur halbbelegte Punktlage 4f wird nun mit einer anderen Atomsorte zur anderen Hälfte besetzt. Aus Plau-

sibilitätsgründen sollte dies das Natriumteilchen sein. Die beiden Sauerstoffatome belegen die zweizählige Punktlage 2b mit (000) und (001/2).

Diese Annahmen decken sich mit den Aussagen, die aus der Pattersonsynthese zu gewinnen sind. Demnach sind die 8 Peaks der Gruppe III. Tl-O- und Na-O-Vektoren, da beide Sorten übereinanderfallen. Eine Übersicht bietet die folgende Vektorentabelle:

Tabelle zur Erklärung der Patterson-Vektoren Gruppe III.

Punktlagen	A 0.125	B 0.875	B 0.625	A 0.375
C 0.000	A 0.125	B 0.875	B 0.625	A 0.375
C 0.500	A 0.625	B 0.375	B 0.125	A 0.875

Na-Tl-Vektoren fallen mit den Vektoren der ersten Tabelle zusammen. Damit ergibt das hier vorgeschlagene Modell eine lückenlose Deutung der Patterson-Synthese.

Im weiteren Gang der Strukturaufklärung wurden nun Zyklen Least-Square-Rechnungen zur Verfeinerung der Lageparameter der Thallium-und Natriumteilchen durchgeführt. Sauerstoff blieb dabei auf seiner speziellen Punktlage unverändert. Der R-Wert erreichte nun eine Größenordnung von 0.105. Nunmehr wurde neben dem variablen z-Parameter auch der sogenannte Temperaturfaktor oder kurz B-Wert verfeinert.

Diese Größe wird eingeführt, um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß ein Atom aus seiner Ruhelage heraus ständige thermisch angeregte Schwingungen ausführt, d.h. es erscheint größer, als es in Wirklichkeit ist. Die Streukurve muß also steiler abfallen, als ursprünglich berechnet. Es gilt:

$$f = f_o \, e^{-B(\sin\Theta/\lambda)^2}$$

f_i = Streufaktor des Elementes i

Nach Ausführung der oben beschriebenen Rechnungen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Thallium :	in 4f mit z = 0.1227;	B = 0.9682
Natrium :	in 4f mit z = 0.1227;	B = 0.6990
Sauerstoff:	in 2b mit z = 0.000 ;	B = 1.4325

Für insgesamt 178 Reflexe ergab sich ein R-Wert von

$$R = 0.0832.$$

Lediglich 9 Reflexe ergaben eine Abweichung zu den berechneten Werten die größer als 25 war. Berücksichtigt man diese Reflexe (s. Tabelle der Strukturfaktoren) nicht, so erhält man einen R'-Wert von

$$R' = 0.071.$$

Nach der allgemeinen Erfahrung gilt eine Struktur dann als gut belegt, wenn der R-Wert kleiner als 0.1 ist. Das ist hier der Fall. Lediglich die niedrigen B-Werte für Na^+ und Tl^+ erscheinen ungewöhnlich. Es gilt jedoch hierbei zu bedenken, daß eine statistische Verteilung vorliegt, womit dem B-Wert nicht die Bedeutung zukommt, die er in Strukturen mit definierten Punktlagen für jedes Teilchen hat.

In der folgenden Liste sind die berechneten (F_c) den beobachteten (F_o) Strukturfaktoren gegenübergestellt.

Strukturfaktorenliste für NaTlO

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
0	0	1	0	0	0	3	0	272	254
0	0	2	57	68	0	3	1	12	0
0	0	3	0	0	0	3	2	15	19
0	0	4	409	422	0	3	3	7	0
0	0	5	0	0	0	3	4	206	215
0	0	6	18	5	0	3	5	0	0
0	0	7	0	0	0	3	6	0	7
0	0	8	353	351	0	3	7	8	0
0	0	9	0	0	0	3	8	194	200
0	0	10	58	54	0	3	9	0	0
0	0	11	0	0	0	3	10	28	32
0	0	12	248	218	0	3	11	0	0
0	0	13	0	0	0	4	0	72	75
0	0	14	13	28	0	4	1	88	100
0	0	15	0	0	0	4	2	0	6
0	0	16	174	162	0	4	3	91	103
0	1	0	191	192	0	4	4	76	87
0	1	1	270	280	1	0	0	191	192
0	1	2	30	32	1	0	1	262	280
0	1	3	272	277	1	0	2	22	32
0	1	4	230	236	1	0	3	245	277
0	1	5	210	219	1	0	4	214	236
0	1	6	42	38	1	0	5	206	219
0	1	7	223	223	1	0	6	39	38
0	1	8	138	136	1	0	7	235	223
0	1	9	155	151	1	0	8	153	136
0	1	10	9	5	1	0	9	173	151

Tabelle : Fortsetzung

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
0	1	11	181	168	1	0	10	16	5
0	1	12	133	119	1	0	11	181	168
0	1	13	125	99	1	0	12	138	119
0	1	14	22	27	1	0	13	126	99
0	1	15	140	121	1	0	14	15	27
0	2	0	177	150	1	0	15	139	121
0	2	1	222	205	1	1	1	0	0
0	2	2	10	15	1	1	2	43	34
0	2	3	208	207	1	1	3	0	0
0	2	4	177	174	1	1	4	329	319
0	2	5	172	170	1	1	5	7	0
0	2	6	29	27	1	1	6	18	9
0	2	7	185	180	1	1	7	9	0
0	2	8	117	112	1	1	8	263	280
0	2	9	131	125	1	1	9	5	0
0	2	10	9	4	1	1	10	41	44
0	2	11	142	142	1	1	11	7	0
0	2	12	106	102	1	1	12	202	185
0	2	13	98	85	1	1	13	5	0
0	2	14	12	23	1	1	14	20	24
1	2	1	172	164	2	0	9	139	125
1	2	2	0	10	2	0	10	0	4
1	2	3	176	168	2	0	11	158	142
1	2	4	142	140	2	0	12	100	102
1	2	5	139	140	2	0	13	96	85
1	2	6	22	22	2	0	14	22	23
1	2	7	142	150	2	1	0	129	122
1	2	8	90	95	2	1	1	169	164
1	2	9	99	106	2	1	2	6	10
1	2	10	4	4	2	1	3	177	168
1	2	11	111	122	2	1	4	143	140
1	2	12	83	88	2	1	5	139	140
1	3	1	115	117	2	1	6	23	22
1	3	2	8	7	2	1	7	145	150
1	3	3	115	120	2	1	8	91	95
1	3	4	94	101	2	1	9	101	106
1	3	5	92	101	2	1	10	6	4
1	3	6	13	16	2	1	11	112	122
1	3	7	94	110	2	1	12	85	88
1	3	8	62	70	2	2	0	212	215
2	0	0	180	150	2	2	1	1	0
2	0	1	186	205	2	2	2	17	16
2	0	2	7	15	2	2	3	0	0
2	0	3	196	207	2	2	4	177	184
2	0	4	160	174	2	2	5	0	0
2	0	5	154	170	2	2	6	17	6
2	0	6	27	27	2	2	7	0	0
2	0	7	185	180	2	2	8	168	172
2	0	8	121	112	2	2	9	9	0

Tabelle : Fortsetzung

h	k	l	F_o	F_c
3	0	0	272	254
3	0	1	0	0
3	0	2	17	19
3	0	3	9	0
3	0	4	189	215
3	0	5	5	0
3	0	6	9	7
3	0	7	0	0
3	0	8	195	200
3	0	9	0	0
3	0	10	28	32
3	0	11	0	0
3	1	0	88	87
3	1	1	114	117
3	1	2	0	7
3	1	3	116	120
3	1	4	76	101
3	1	5	95	101
3	1	6	21	16
3	1	7	98	110
3	1	8	64	70
4	0	0	47	75
4	0	1	54	100
4	0	2	7	6
4	0	3	87	103
4	0	4	79	87

Als weiterer Anhaltspunkt für die Richtigkeit einer Struktur und vor allem auch für die Übereinstimmung der chemischen Zusammensetzung und der Struktur von Pulver und Einkristall kann eine Intensitätsrechnung für Pulverdaten angesehen werden, in der die aus Einkristalluntersuchungen gefundenen Parameter berücksichtigt werden. Das Ergebnis der Berechnungen für den vorliegenden Fall zeigt die folgende Tabelle für eine Guinier-Aufnahme von NaTlO. Ein graphischer Vergleich der berechneten (I_c) mit den beobachteten Intensitäten (I_o) liegt in der Abb. 29 vor.

Tabelle der berechneten und beobachteten Intensitäten für eine Guinier-Aufnahme von NaTlO:

Nr.	I_o	I_c	h k l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
1	2,5	4,1	1 0 0	6690	6711
2	10	11,1	1 0 1	7155	7160
			0 0 4		7180
3	0	0,2	1 0 2	8538	8506
4	8	9,8	1 0 3	10702	10750
5	6,5	5,4	1 0 4	13834	13891
6	0	0	0 0 6	16111	16154
7	6,5	3,5	1 0 5	17881	17930
8	7	5,0	1 1 0	20105	20134
9	0	0,1	1 1 2	21939	21929
10	0	0,1	1 0 6	22841	22866
11	0	0,5	2 0 0	26797	26846
12	9	6,3	2 0 1	27277	27295
			1 1 4		27314
13	7,5	2,9	2 0 2	28648	28641
			1 0 7		28699
			0 0 8		28719
14	2	1,6	2 0 3	30825	30884
15	1	1,0	2 0 4	33953	34026
16	1	0,6	1 0 8	35381	35430
17	1,5	0,9	2 0 5	38023	38064

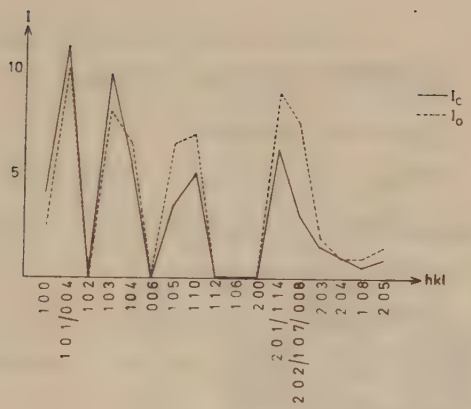


Abb. 29 Intensitätsdiagramm von NaTlO, $CuK\alpha_1$

Dabei wurden die beobachteten Intensitäten (I_o) den berechneten (I_c) über einen Faktor k angeglichen:

$$I_o = k\, I_c$$

$$k = \frac{\sum I_o}{\sum I_c}$$

In der folgenden Abb. 30 ist die Struktur der Verbindung NaTlO wiedergegeben.

Die Kristallstruktur von NaTlO

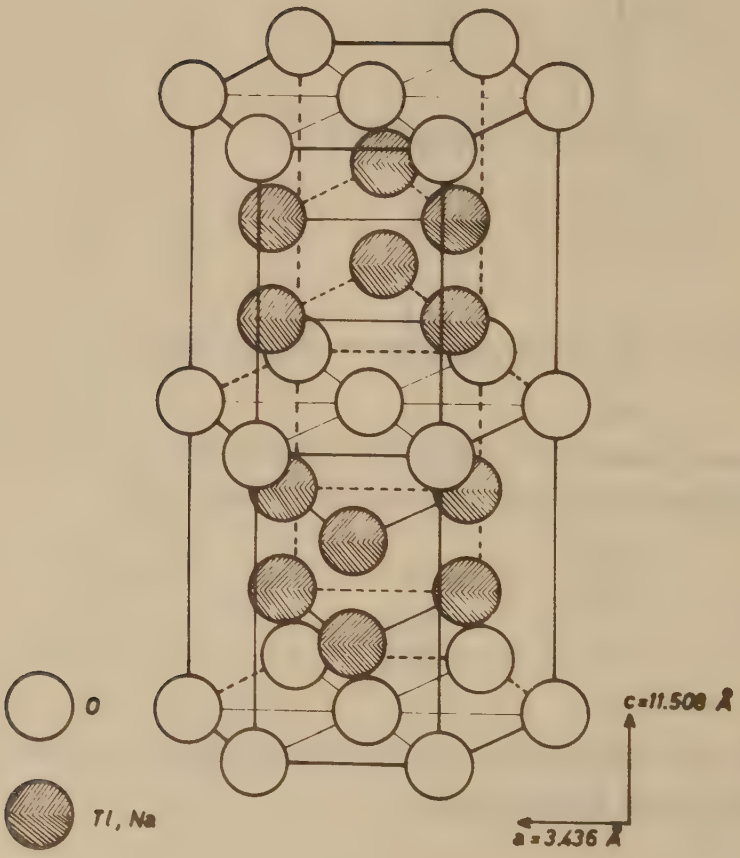


Abb. 30

Für die Struktur sind folgende interatomare Abstände charakteristisch:

Metall (Na,Tl) - Sauerstoff	2.44 Å
Metall - Metall (zwischen 2 Schichten, primitive Anordnung)	2.93 Å
Metall - Metall (in einer Schicht)	3.44 Å
Metall - Metall (zwischen 2 Schichten, versetzte Anordnung)	3.45 Å
Sauerstoff - Sauerstoff (in einer Schicht)	3.44 Å
Sauerstoff - Sauerstoff (zwischen zwei Schichten)	5.75 Å

8. Diskussion der Struktur

Die Struktur besteht aus einem hexagonal-primitiven Sauerstoffgerüst. Von den jeweils zwei übereinanderliegenden trigonalen Prismen ist alternierend eins mit den primitiv angeordneten Metallteilchen belegt, so daß hier für die Metallteilchen dasselbe Motto vorliegt, wie im MoS_2(48) für die Schwefelteilchen. Dabei fällt der extrem kleine Metall - Metall-Abstand auf. Jedoch ist hierbei zu berücksichtigen, daß hier eine eine statistische Verteilung von Natrium- und Thalliumteilchen vorliegt, so daß man einen Mittelwert zwischen Na-Na- und Tl-Tl-Abstand hier erwarten sollte. Dieser sollte,

wenn man sich auf die Verbindungen Na_2O und Tl_2O bezieht, etwa 3.1 Å betragen. Bei dieser Abschätzung darf man jedoch nicht vergessen, daß dem Natrium wie dem Thallium in dieser Struktur die Koordinationszahl 3 gegenüber Sauerstoff zukommt, wobei alle Sauerstoffatome sich auf einer Seite befinden. Diese hier erstmals für Natrium beobachtete Koordinationszahl 3 gegenüber Sauerstoff scheint mit dem am Thallium noch vorhandenen freien Elektronenpaar ("inert pair effekt",(21)) in Zusammenhang zu stehen. Dieses Elektronenpaar könnte, da es sehr leicht polarisierbar ist, die vierte Koordinationsstelle für das Natriumteilchen abgeben. Metall-Metall-Bindungen findet man auch sonst in Verbindungen von Metallen mit niedrigen Oxidationsstufen. Hier seien z.B. das NbO (22), das $MoCl_2$ (23) und vor allem das Hg_2Cl_2 (24) erwähnt. In allen diesen Verbindungen treten kurze Metall-Metall-Abstände auf. Besonderes Interesse verdienen hier die Hg-Hg-Hanteln im Hg_2Cl_2. Der Abstand beider Metallatome ist besonders kurz und soll nach Angaben von R.J. HAVIGHURST 2.4 Å betragen. Nun könnte man eine Hg^+- Hg^+-Bindung mit einer Na^+ - Tl^+ -Bindung vergleichen, da man hier isoelektronische Verhältnisse vorliegen hat; Hg^+ hat die Elektronenkonfiguration $6s^1$ während Tl^+ und Na^+ die Elektronenkonfiguration $6s^2$ bzw. $3s^0$ zukommen, d.h. in beiden Fällen ist die Summe der s-Elektronen in den äusseren Schalen gleich groß. Dies könnte als Hinweis gedeu-

tet werden, daß eine Bindung über s-Orbitale erfolgt.

Im Zusammenhang mit der Diskussion der Abstände, der Koordinationszahlen und der Bindungsfragen ist es interessant, zwei weitere Natrium-Thallium-Verbindungen zu betrachten. Einmal die intermetallische Phase NaTl und zum anderen das $NaTlO_2$, zwischen denen, was die Oxidationsstufe des Thalliums betrifft, das NaTlO eine gewisse Mittelstellung einnehmen sollte.

NaTl kristallisiert nach Angaben von ZINTL und DULLENKOPF (25) kubisch. Es handelt sich um ein flächenzentriertes Gitter, das aus zwei ineinandergestellten Diamantgittern besteht. Davon sind die Punktlagen des einen mit Natrium belegt, während die des anderen um die halbe Elementarkörperdiagonale verschoben mit Thallium belegt sind. Der Na-Tl-Abstand beträgt in dieser Struktur 3.24 Å und ist somit deutlich gegenüber der Summe der Atomradien von 3.54 Å (26) verkürzt.

Im Falle des $NaTlO_2$ sind 2 Modifikationen bekannt, die je nach Darstellungstechnik erhalten werden. Für beide Formen liegt eine kubisch dichteste Packung von O^{2-} -Teilchen vor. Bei der hexagonalen Form (α-$NaFeO_2$-Typ, (27)) werden die Oktaederlücken alternierend mit Na^+- und Tl^{3+}-Teilchen aufgefüllt; Bei der kubischen Form (28) liegt eine statistische Belegung der Oktaederlücken mit Na^+ und

Tl^{3+} vor, so daß eine Variante des Kochsalztyps resultiert. Bei 500°C erfolgt eine Umwandlung der kubischen "ungeordneten" Form in die hexagonale "geordnete" Struktur. Dies würde bedeuten, wenn man diesen Aspekt im Hinblick auf die Verbindung NaTlO sieht, daß bei höherer Temperatur eine geordnete Modifikation auftreten könnte. Dies ist hier jedoch nicht möglich, da vorher Zersetzung eintreten würde. Allerdings muß es unwahrscheinlich erscheinen, daß die ungeordnete Modifikation gegenüber der geordneten bei niedrigeren Temperaturen stabil sein soll. Vielmehr sollte man gerade das Gegenteil erwarten. So ist vielleicht auch die von HOPPE und RÖHRBORN (28) aufgefundene kubische Modifikation in Wirklichkeit die Hochtemperaturform, denn es erscheint durchaus wahrscheinlich, daß bei der Oxidation der intermetallischen Phase zwischenzeitlich infolge Reaktionswärme höhere, als die angegebenen 300°C Wärmegrade auftreten und die Hochtemperaturform dann bei tieferen Temperaturen eingefroren wird. Zur Klärung vor allem der Frage, ob eine weitere Modifikation des NaTlO besteht, müssen weitere Versuche abgewartet werden.

IV. Verbindungen vom Typ MeTlO in den Systemen K_2O/Tl_2O, Rb_2O/Tl_2O und Cs_2O/Tl_2O

1. Vorbemerkungen

Nachdem durch SABROWSKY (1) auch die Struktur von KTlO aufgeklärt wurde, zeigt die Gegenüberstellung der Struktur von NaTlO, daß hier in einer homologen Reihe von Verbindungen keine Isotypie festzustellen ist. Auch der Vergleich von KTlO mit RbTlO läßt nur metrische Zusammenhänge erkennen, wobei aber die Zahl der Formeleinheiten im RbTlO 8 gegenüber 4 im KTlO beträgt.

Hier war es nun interessant, die Strukturverhältnisse bei RbTlO und CsTlO an Einkristallen zu ermitteln, um das Ordnungsprinzip, dem die homologe Reihe MeTlO (Me = Alkalimetalle) unterliegt,zu erkennen. Ferner waren auch die ungewöhnlichen Koordinationsverhältnisse, wie sie sowohl im NaTlO als auch im KTlO vorliegen, an den Kationen Rubidium und Caesium zu untersuchen. Caesium nimmt in der Reihe der Alkalimetalle eine Sonderstellung ein, was z.B. die Gegenüberstellung der Strukturen der Halogenide zeigt. Die strukturellen Unterschiede bestehen auch für die Oxide: Caesiumoxid (Cs_2O leitet sich vom Anti-Cadmiumchloridtyp ab, während alle anderen Alkalimetalloxide (Me_2O) im Anti-Calciumfluoridtyp kristallisieren.

Die Darstellung der hier zu untersuchenden Verbindungen sollte aus Tl_2O und den entsprechenden Alkalimetalloxiden vorgenommen werden.

2. KTlO

Zu Vergleichszwecken und für spätere Bestimmungen der Lösungswärme (s. Kap. VI.) wurde KTlO erneut dargestellt. Dazu wurden innig verriebene Gemenge von K_2O und Tl_2O im molaren Verhältnis 1:1 in Silberbömbchen unter Argon eingefüllt und im Argonstrom getempert. Dabei wurde zunächst auf 650°C aufgeheizt und nach 10 Minuten die Temperatur auf 500°C reduziert. Bei dieser Temperatur wurde einen weiteren Tag getempert. Nach dem Abkühlen wurde von der aus prächtig rubinroten Blättchen bestehenden Substanz eine Guinieraufnahme sowie ein Debyeogramm angefertigt und ausgewertet. In Abb. 31 ist ein Debyeogramm der Verbindung KTlO wiedergegeben.

Abb. 31 Debyeogramm von KTlO, $CuK\alpha$-Strahlung

Eine Ausgleichsrechnung mit der von SABROWSKY angegebenen Indizierung ergab folgende Gitterkonstanten:

a = 12.93 Å b = 3.61 Å c = 6.25 Å β = 106.8°

zum Vergleich die von SABROWSKY gefundenen Gitterparameter:

a = 12.9 Å b = 3.62 Å c = 6.29 Å β = 106.5°

In der folgenden Tabelle ist eine vollständige Indizierung einer Guinieraufnahme wiedergegeben. Außerdem sind die beobachteten und die für von SABROWSKY gefundene Strukturdaten berechneten Intensitäten gegenübergestellt. Eine graphische Darstellung ist in der Abb. 32 wiedergegeben.

Tabelle : KT10

Nr.	I_o	I_c	h k l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
1	1	0,6	2 0 0	1521	1554
2	3	5,0	0 0 1	1648	1634
3	4	7,9	2 0 -1	2314	2283
4	1,5	2,3	2 0 1	4036	4093
5	3	3,2	1 1 0	4939	4923
6	-	0,2	4 0 -1	-	6039
7	3	0,7	1 1 -1	6122	6105
8	6	6,5	4 0 0	6168	6215
9	4	5,7	2 0 -2	6371	6279
10	0,5	0,6	0 0 2	6439	6535
11	10	12,0	1 1 1	7025	7010
12	3	3,3	3 1 0	8024	8031
13	9	8,4	3 1 -1	8368	8307
14	0,5	1,2	4 0 -2	9218	9130
15	0,5	1,2	4 0 1	9539	9659

Tabelle : Fortsetzung

Nr.	I_o	I_c	h k l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
16	6	3,6	2 0 2	9828	9899
17	2	2,5	1 1 -2	10653	10554
18	-	0	3 1 1	-	11022
19	-	0,1	3 1 -2	-	11851
20	-	0,7	1 1 2	-	12364
21	1	1,1	6 0 -1	12884	12903
22	-	0	2 0 -3	-	13543
23	3	1,0	5 1 -1	13611	13617
24	0,5	0,3	6 0 0	14003	13984
25	0,2	0,2	5 1 0	14246	14246
26	0,5	0,8	0 0 3	14812	14705
27	1	1,1	6 0 -2	14874	15089
28	-	0,8	4 0 -3	-	15489
29	2	1,6	5 1 -2	16375	16256
30	-	0	4 0 2	-	16371
31	1	0,7	3 1 2	17230	17281
32	2	1,4	0 2 0	17824	18140
33	4	2,7	5 1 1	17928	18143
34	2	2,1	1 1 -3	18216	18270
35	-	0,1	6 0 1	-	18333
36	3	1,0	3 1 -3	18487	18663
37	-	0,2	2 0 3	-	18973
38	-	0	2 2 0	-	19693
39	1	0,4	0 2 1	19840	19773
40	2	1,0	2 2 -1 6 0 -3	20533	20422 20543

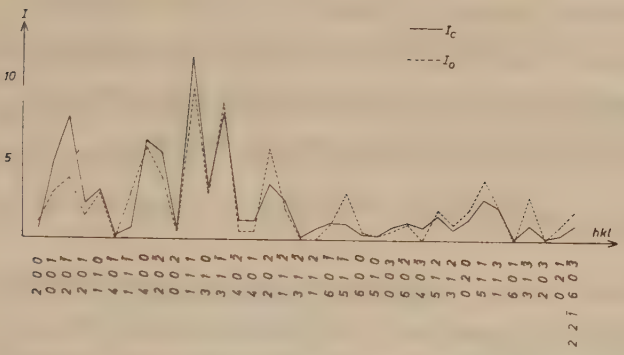


Abb. 32 Intensitätsdiagramm von KTlO, CuKα_1-Strahlung

3. RbTlO

3.a. Darstellung und röntgenographische Untersuchung

Die Darstellung von RbTlO schließt eng an die von KTlO an. Gemenge von Rb_2O und Tl_2O im molaren Verhältnis 1:1 wurden in Silberbömbchen auf 610°C erhitzt und anschliessend bei 480°C einen weiteren Tag getempert.

Die so erhaltenen Proben waren von ziegelroter Farbe und hatten eine blättchenartige Form der einzelnen Kristalle, wobei die einzelnen Kristallite vielfach miteinander verwachsen waren. Wie beim KTlO waren auch diese Proben äusserst empfindlich gegen Lufteinflüsse; an der Luft verschwandt die rote Farbe augenblicklich und es trat Schwarzfärbung ein (Tl_2O, Tl_2O_3).

Direkt in Wasser gebrachte Proben waren ohne Rückstand löslich. Eine bromatometrische Titration auf Thallium-(I) brachte innerhalb der Analysengenauigkeit gute Übereinstimmung mit den für RbTlO berechneten Werten:

Tl-(I)-Gehalt: gef. 66.3% ber.: 66.82%

Von den Proben wurden Debyeogramme und Guinieraufnahmen angefertigt und ausgewertet. Ein Debyeogramm ist in der Abb. 33 wiedergegeben.

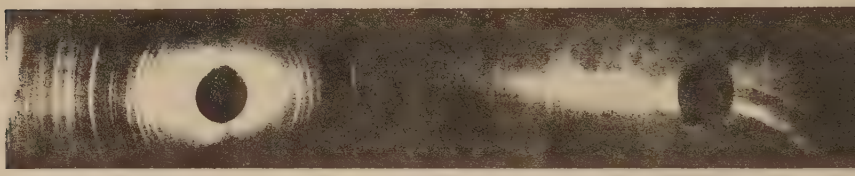


Abb. 33 Debyeogramm von RbTlO, CuKα-Strahlung

Überraschenderweise zeigten die Aufnahmen keine Übereinstimmung mit Debyeogrammen von RbTlO, das SABROWSKY (1) erhalten hatte. Nach einer Reihe von Indizierungsversuchen ließen sich sämtliche Reflexe isotyp zu Reflexen von KTlO indizieren, obwohl ein erster Vergleich der Debyeogramme diese Zusammenhänge nicht erkennen ließ. Eine Ausgleichsrechnung erbrachte folgende Gitterkonstanten:

a = 13.42 Å b = 3.676 Å c = 6,366 Å β = 106.7°

Daraus errechnet sich ein Zellvolumen von 181.2 cm^3.
Aus der experimentell bestimmten Dichte

$$d_{exp}\ (RbTlO) = 6.73\ gcm^{-3}$$

ergeben sich für die Verbindung 4 Formeleinheiten RbTlO pro Elementarzelle. Aus röntgenographischen Daten wird die Dichte zu $d_{rö} = 6.75\ gcm^{-3}$ errechnet.

3.b. Strukturermittlung von RbTlO

Für diese Indizierung kommt wie beim KTlO die Rgr. C_{2h}^3 in Frage. Dabei wird die Punktlage 4i mit Rb, Tl und O belegt. Den freien Parametern x und z kommen dabei wie beim KTlO folgende Werte zu:

	x	y	z
Rb:	0.128	0.	0.346
Tl:	0.362	0.	0.149
O:	0.748	0.	0.240

In der folgenden Tabelle sind die für diese Struktur berechneten Intensitätsdaten den beobachteten gegenübergestellt. Ebenso ist eine lückenlose Indizierung der Guinieraufnahme wiedergegeben.

Tabelle : RbTlO

Nr.	I_o	I_c	h k l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
1	2	4,3	2 0 0 0 0 1	1425	1446 1532
2	1,8	3,9	2 0 -1	2137	2082
3	0,5	0,8	2 0 1	3917	3872
4	1	1,3	1 1 0	4733	4735
5	-	0	4 0 -1	-	5524
6	10	13,1	4 0 0 2 0 -2	5755	5782 5783

Tabelle : Fortsetzung

Nr.	I_o	I_c	h k l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
7	-	0,4	1 1 -1	-	5820
8	1	1,2	0 0 2	6067	6127
9	8	12,4	1 1 1	6779	6715
10	1	1,7	3 1 0	7602	7626
11	7	11,9	3 1 -1	7894	7816
12	1,5	1,2	4 0 -2	8353	8329
13	1,5	0,7	4 0 1	9104	9104
14	5	5,0	2 0 2	9403	9362
15	1	1,1	1 1 -2	10052	9967
16	-	0	3 1 1	-	10500
17	-	0	3 1 -2	-	11069
18	-	0,4	1 1 2	-	11757
19	1	0,6	6 0 -1	11900	11857
20	-	0	2 0 -3	-	12547
21	5	1,6	5 1 -1	12790	12703
22	-	0,3	6 0 0	-	13010
23	-	0	5 1 0	-	13408
24	5	2,1	6 0 -2 0 0 3	13824	13767 13786
25	-	0,4	4 0 -3	-	14198
26	2	0,8	5 1 -2	15099	15061
27	-	0	4 0 2	-	15489
28	-	0,3	3 1 2	-	16438
29	9	7,0	5 1 1 1 1 -3 6 0 1	17197	17177 17179 17226

Tabelle : Fortsetzung

Nr.	I_o	I_c	h k l	$\sin^2\Theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\Theta_c \cdot 10^5$
30	7	3,7	3 1 -3 0 2 0	17481	17385 17496
31	-	0,1	2 0 3	-	17916
32	-	0	6 0 -3	-	18741
33	1	0,3	2 2 0 0 2 1	19076	18941 19028
34	1	0,4	2 2 -1	-	19578
35	1	0,4	1 1 3	19847	19863
36	5	2,8	7 1 -1 5 1 -3	20512	20481 20482

In der Abb. 34 sind die beobachteten und berechneten Intensitäten graphisch gegenübergestellt.

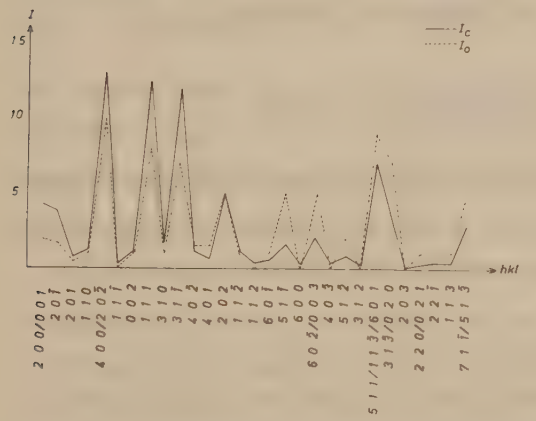


Abb. 34 Intensitätsdiagramm von RbTlO, CuKα_1-Strahlung

Aus der Übereinstimmung im Verlauf der Werte läßt sich der Schluß ziehen, daß für RbTlO auch die KTlO-Struktur zutrifft.

Durch Gegenüberstellung der Daten für KTlO und RbTlO wird erkennbar, daß die Absolutwerte der Intensitäten durch das erhöhte Streuvermögen des Rubidiums gegenüber Kalium nicht übereinstimmen. Vor allem für niedrige $\sin^2\Theta$-Werte ist eine deutliche Depression festzustellen. Diese Beobachtung ist für die weiteren Untersuchungen am CsTlO von großer Bedeutung (s. Abschnitt 4. dieses Kapitels). Die Zusammenhänge werden deutlich, wenn man das Strichdigramm der Debyeogramme auf Seite 78 betrachtet. Deutlich ist die Abnahme der $\sin^2\Theta$-Werte mit größer werdender Gitterkonstante und gleichzeitiger Abnahme der Intensitäten im unteren $\sin^2\Theta$-Bereich erkennbar.

3.c. Einkristalluntersuchungen an RbTlO

Die weitere Sicherung der hier gefundenen Kristalldaten sollte an Einkristallen erfolgen. Zu diesem Zweck wurde mit der schon im Kapitel III. beim NaTlO beschriebenen Methode versucht, aus den Proben der extrem luftempfindlichen Substanz Einkristalle zu gewinnen und zu isolieren.

Die Intensitäten der Reflexe auf Schwenkaufnahmen erwiesen sich aber bei allen untersuchten Kristallen als äußerst schwach, so daß Strukturuntersuchungen nicht vor-

genommen werden konnten. Jedoch gelang es, von einem solchen blättchenförmigen Kristall eine Weissenbergaufnahme der 0. Ordnung herzustellen. Die Aufnahme ist wegen ihrer sehr schwachen und diffusen Reflexe nicht reproduzierbar. Jedoch gelang es, daß reziproke Gitter für RbTlO zu entnehmen, wie es die Abb. 35 wiedergibt.

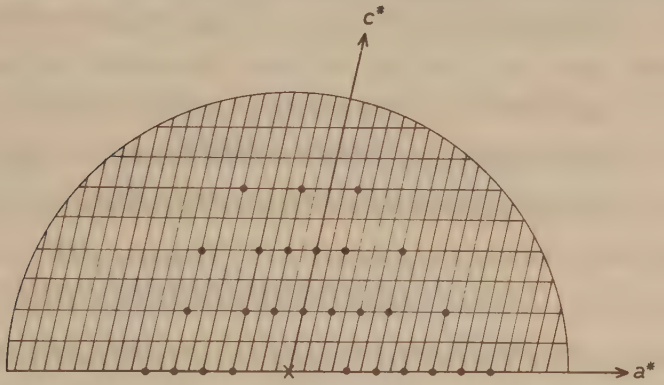


Abb. 35 Reziprokes Gitter von RbTlO nach [hol]

Aus diesen Daten und der Drehkristallaufnahme konnte die für RbTlO vorgeschlagene Metrik bestätigt werden. Eine Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt am Ende des Kapitels im Zusammenhang.

4. CsTlO

4.a. Darstellung und röntgenographische Untersuchung

Die Darstellung von CsTlO erfolgte ähnlich wie die bei RbTlO. Ein Gemisch der binären Oxide im molaren Verhält-

nis 1:1 wurde in Silberbömbchen durch Tempern im Argonstrom zur Reaktion gebracht. Bei der Wahl der Darstellungstemperatur mußte hier noch vorsichtiger verfahren werden als bei der Darstellung von RbTlO, da Cs_2O von nur geringer thermischer Stabilität gegenüber Disproportionierungen ist. Vor allem kommt beim Caesium in Betracht, daß neben Cs_2O eine ganze Reihe von Suboxiden existent sind, die sich bei zu hoher Temperatur bilden könnten. Deshalb wurden die Gemenge nur auf 560°C aufgeheizt und anschließend sofort wieder auf 450°C abgekühlt. Diese Temperatur wurde mehrere Tage beibehalten. Anschließend wurden die Proben durch Mörsern unter Argon homogenisiert und anschließend noch einmal einer Temperatur von 450°C ausgesetzt. Nach zweiwöchigem Tempern wurden gut kristalline Proben erhalten. Sie bestanden aus ziegelroten, dünnblättrigen Kristallen, die sich an der Luft sofort unter Schwarzfärbung zersetzten. Nicht mit Luft in Berührung gekommene Proben waren ohne Rückstand in Wasser löslich. Bromatometrische Titration auf Thallium-(I) ergab folgenden Mittelwert gegenüber den für CsTlO erwarteten:

Tl^+ : gef.: 57.4% ber.: 57.85%

Von der Verbindung wurden Debyeogramme und Guinieraufnahmen angefertigt und ausgewertet. Ein Debyeogramm zeigt die Abb. 36.

Abb. 36 Debyeogramm von CsTlO, CuK α-Strahlung

Die Pulveraufnahmen zeigen dieselbe Reflexabfolge wie Aufnahmen, die SABROWSKY seinerzeit erhielt. Sie sind deutlich verschieden zu jenen des RbTlO und KTlO.

4.b. Einkristalluntersuchungen an CsTlO

Da es aussichtsreich erschien, wurden mit der schon beim NaTlO (s. Kap.III. Abb. 8) beschriebenen Apparatur unter Argon einige Kristalle ausgewählt und in einer Kapillare aus Lindemannglas präpariert. Von den im Röntgenstrahl einjustierten Kristallen erwies sich lediglich einer als hinreichend brauchbar für Einkristalluntersuchungen. Es wurden Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen der 0. und 1. Schicht angefertigt (s.Abb. 37 und 38)

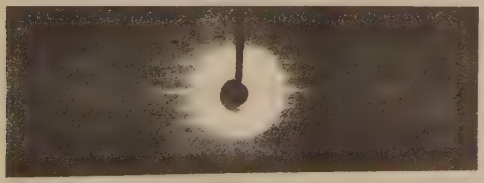


Abb. 37 Drehkristallaufnahme von CsTlO nach $\left[010\right]$ MoKα

Abb. 38 Weissenbergaufnahme von CsTlO, (h0l)-Ebene, MoKα

Zur Ermittlung der Metrik wurden reziproke Gitter gezeichnet, die in den Abb. 39 und 40 wiedergegeben sind.

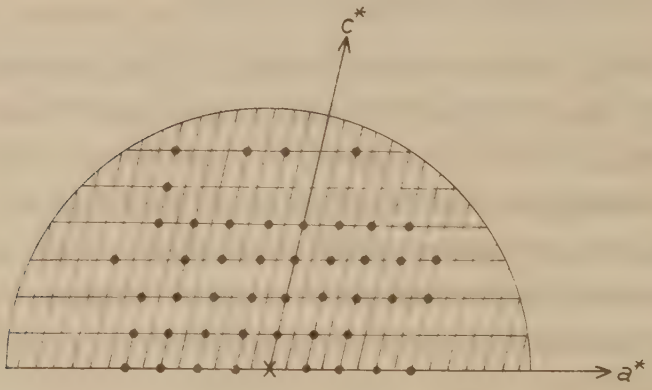


Abb. 39 Reziprokes Gitter von CsTlO nach $\left[h0l\right]$

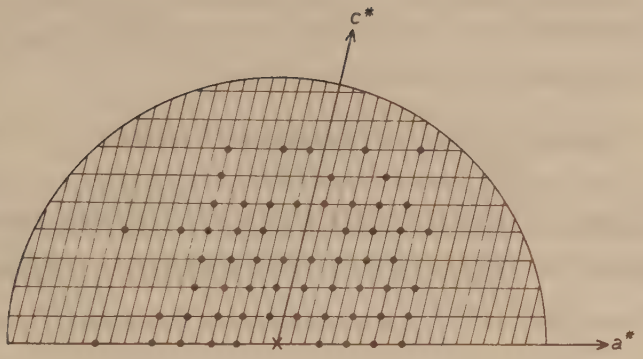


Abb. 40 Reziprokes Gitter von CsTlO nach [h1l]

Für weitere Untersuchungen waren die Kristalle, wie die Weissenbergaufnahme zeigt, von zu schlechter Qualität, so daß eine Sammlung von Intensitätsdaten zur Strukturuntersuchung unterbleiben mußte. Trotzdem war es möglich, die Metrik der Struktur hier zweifelsfrei zu klären. Folgende Achsenabmessungen konnten aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen gewonnen werden:

$a = 13{,}7$ Å $b = 3.77$ Å $c = 6.6$ Å $\beta = 103^{\circ}$

Danach liegt hier monokline Symmetrie vor. Mit diesen Zellparametern wurde eine $\sin^2\Theta$-Wertberechnung durchgeführt. Nunmehr war es möglich, auch die Pulveraufnahmen zu indizieren. Mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung wurden aus einer Guinieraufnahme folgende Gitterkonstanten gefunden:

$a = 13.83$ Å $\quad b = 3.801$ Å $\quad c = 6.630$ Å $\quad \beta = 103.1°$

Daraus berechnet sich ein Zellvolumen von 204.6 cm^3.
Aus der experimentell bestimmten Dichte

$$d_{exp}(CsTlO) = 6.78\ gcm^{-3}$$

ergeben sich 4 Formeleinheiten CsTlO pro Elementarzelle. Demgegenüber beträgt die röntgenographisch ermittelte Dichte $d_{rö} = 6.91\ gcm^{-3}$.

4.c. Strukturermittlung von CsTlO

Diese Daten stehen in engem metrischen Verhältnis zu KTlO und RbTlO (s.o.). Allerdings ist der Intensitätsverlauf für Reflexe mit gleicher Indizierung gegenüber KTlO und auch RbTlO so unterschiedlich, daß erst nach Intensitätsrechnungen auf das Vorliegen einer Isotypie mit KTlO und RbTlO geschlossen werden darf. Vor allem ist auffallend, daß einige Reflexe so gut wie überhaupt nicht mehr vorhanden sind und damit ein vollständig anderes Intensitätsprofil der Aufnahmen entsteht. Durch das Fehlen einiger Reflexe entstehen auch andere Auslöschungsbedingungen, die durch die Einkristalldaten bestätigt werden. (Vergl. Abb. 39 und 40 der reziproken Gitter). Es entsteht dadurch der Anschein, daß neben der B-Zentrierung, wie sie die Raumgruppe C_{2h}^3 (2nd setting)(18) vorsieht, auch eine Zentrierung der übrigen Flächen vorliegt.

Auslöschungsbedingungen: h+k=2n, k+l=2n ⟶ h+k+l=2n
Ein allseits flächenzentrierter Bravaistyp kommt jedoch im monoklinen System nicht vor.

Für die weiteren Überlegungen wurde noch einmal die KTlO-Struktur einer genaueren Betrachtung unterzogen (vergl. hierzu Abb. 42. Durch die Parameter der Metallteilchen bedingt (Tl: 0.362 0. 0.149; K: 0.128 0. 0.346) d.h. einer jeweiligen Vertauschung der Werte von x und z, kommt es zu einer Pseudo-Zentrierung der Flächen A und C mit Teilchen der jeweils anderen Sorte. Dies macht sich in den Auslöschungen nicht bemerkbar, wenn die Teilchen von sehr unterschiedlichem Streuvermögen sind wie z.B. K^+ (18 Elektronen) und Tl^+ (80 Elektronen). Je höher die Ordnungszahl des Alkalimetalls aber wird, um so mehr gleicht es sich in seinem Streuvermögen dem Thallium an und um so mehr wird eine allseitige Zentrierung in den Auslöschungsbedingungen vorgetäuscht (Cs^+=54 Elektronen). Für die Praxis heißt dies, daß die Reflexe, deren Indizierung eine allseitige Flächenzentrierung nicht zuläßt zwar noch vorhanden und in einer geringen Intensität auch berechnet werden, jedoch im starken Untergrund der Filme verschwinden. Zudem tritt bei Röntgenaufnahmen von Schwermetallverbindungen starke Absorption auf, die rechnerisch für Pulveraufnahmen nicht berücksichtigt wird.

Abb. 40 gibt anhand von Strichdiagrammen eine Übersicht über das Intensitätsprofil der Pulveraufnahmen. Außerdem wird gezeigt, wie die einzelnen Reflexe bei KTlO, RbTlO und CsTlO mit gleicher Indizierung zusammengehören. Zum Vergleich ist das Strichdiagramm für NaTlO aufgenommen.

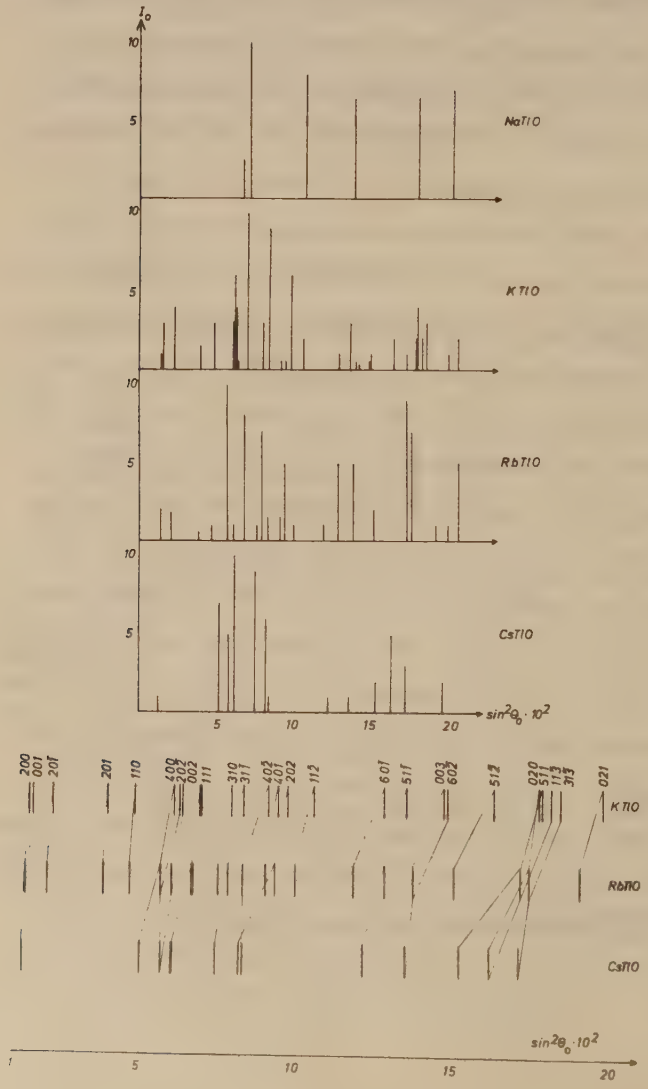


Abb. 40

Diese Betrachtungen führten nun dazu, daß mit den gefundenen Gitterkonstanten eine Intensitätsrechnung durchgeführt wurde, die sich auf die bei KTlO bestimmten Gitterparameter stützt. Dabei wurde angenommen, daß auch bei dieser Verbindung die Raumgruppe C_{2h}^3 vorliegt. Folgende Atomlagen wurden belegt:

Cs in 4i mit x=0.128 und z=0.346
Tl in 4i mit x=0.362 und z=0.149
O in 4i mit x=0.748 und z=0.24

In der folgenden Tabelle ist das Ergebnis dieser Berechnungen festgehalten und die berechneten Intensitäten den beobachteten gegenübergestellt.

Tabelle : CsTlO

Nr.	I_o	I_c	h k l	$\sin^2\Theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\Theta_c \cdot 10^5$
1	1	1,3	2 0 0	1301	1309
2	-	0,6	0 0 1	-	1425
3	-	0,9	2 0 -1	-	2115
4	-	0,1	2 0 1	-	3354
5	-	0,2	1 1 0	-	4441
6	7	6,4	4 0 0	5218	5237
7	-	0	4 0 -1	-	5424
8	-	0,3	1 1 -1	-	5556
9	5	5,9	0 0 2 2 0 -2	5767	5701 5772
10	10	11	1 1 1	6210	6175
11	-	0,5	3 1 0	-	7059

Tabelle : Fortsetzung

Nr.	I_o	I_c	h k l	$\sin^2\Theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\Theta_c \cdot 10^5$
12	9	9,6	3 1 -1	7524	7556
13	-	0,2	4 0 1	-	7901
14	6	4,5	2 0 2	8253	8248
15	1	0,9	4 0 -2	8443	8461
16	-	0	3 1 1	-	9413
17	-	0,2	1 1 -2	-	9522
18	-	0,1	1 1 2	-	10760
19	-	0	3 1 -2	-	10902
20	-	0,2	6 0 -1	-	11352
21	-	0,2	6 0 0	-	11784
22	1	1,1	5 1 -1	12196	12174
23	-	0	2 0 -3	-	12278
24	-	0	5 1 0	-	12297
25	-	0,1	0 0 3	-	12826
26	-	0	4 0 2	-	13415
27	1	1,4	6 0 -2	13555	13769
28	-	0,1	4 0 -3	-	14348
29	-	0	3 1 2	-	14618
30	-	0,2	5 1 -2	-	14901
31	-	0	6 0 1	-	15067
32	2	3,7	5 1 1	15242	15270
33	-	0	2 0 3	-	15993
34	5	4,3	1 1 -3 0 2 0	16227	16338 16453
35	3	1,3	3 1 -3	17139	17099
36	-	0,1	2 2 0	-	17762

Graphisch ist der Verlauf der Intensitäten gegen die Miller'schen Indices (hkl) in der Abb. 41 dargestellt.

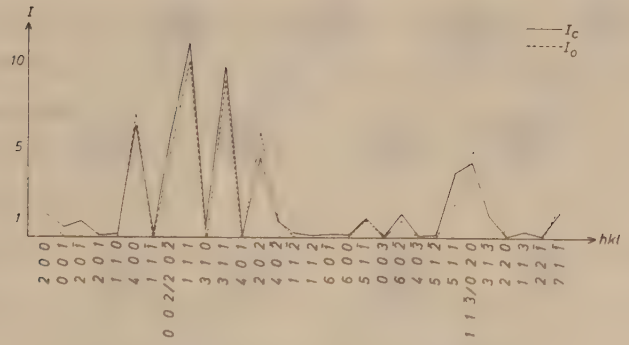
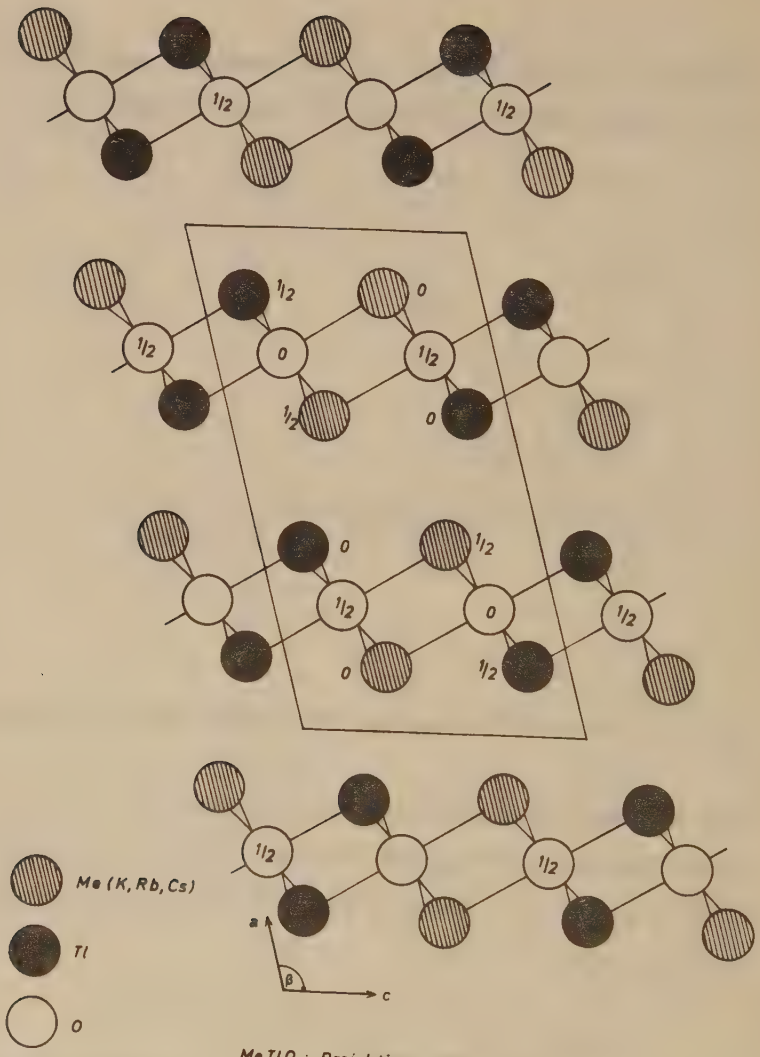


Abb. 41 Intensitätsdiagramm von CsTlO, CuK α_1-Strahlung

Der Verlauf von beobachteten und berechneten Intensitäten stimmt im wesentlichen überein. Daraus ist der Sohluß zulässig, daß hier derselbe Strukturtyp wie im KTlO vorliegt.

5. Diskussion der isotypen Strukturen von KTlO,RbTlO,CsTlO

In der auf der nächsten Seite folgenden Abb. 42 ist eine Projektion der Struktur der Verbindungen MeTlO (Me=K,Rb,Cs) nach [010] wiedergegeben.



MeTlO : Projektion nach [010]

Abb. 42

Der Abb. 42 ist zu entnehmen, daß sich durch die Struktur in Richtung [100] Bänder von über die Flächen verknüpften Oktaedern hinziehen, die ihrerseits in Richtung [010] über Kanten zu Blättern verknüpft sind. Den Mittelpunkt eines solchen Oktaeders bilden Sauerstoffteilchen. Die Flächen werden von jeweils 3 Me- und 3 Tl-Teilchen gebildet und zwar so, daß zwei gegenüberliegende Oktaederflächen aus jeweils einer Teilchensorte bestehen. Das Bauprinzip ist dem des Tl_2O sehr ähnlich wie ein Vergleich der Abb. 42 und 43 (s.S. 84) sofort zeigt, sofern man die monokline Subzelle betrachtet, die sich aus der höhersymmetrischen hexagonalen Zelle in der in der Abb. 43 angedeuteten Weise herausschneiden läßt. Hier werden die Oktaeder jedoch nur aus Thalliumteilchen aufgebaut, so daß man durch Übereinanderschichtung von 3 monoklinen Zellen eine neue hexagonale Zelle erhält, die die nach den Auswahlkriterien (35) übliche Elementarzelle darstellt. Diese Transformation läßt sich für die Verbindungen MeTlO nicht durchführen, da durch die unterschiedlichen Metallteilchen die hexagonale Symmetrie zerstört wird. Interessant ist, daß hier für alle Alkalimetallteilchen die Koordinationszahl 3 gegenüber Sauerstoff gefunden wird. Für Caesium ist dies nicht weiter verwunderlich, da im Cs_2O selbst ebenfalls die Koordinationszahl 3 vorliegt. Man kann deshalb vielleicht sagen, daß im KTlO und RbTlO durch Thallium den beiden

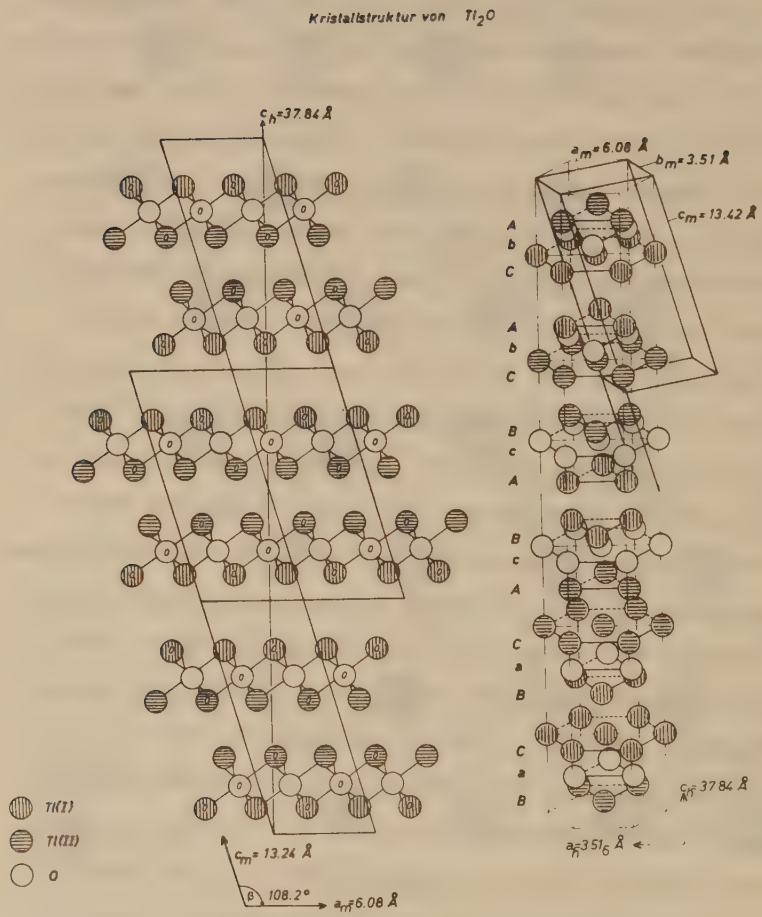


Abb. 43 Zusammenhang zwischen monokliner Subzelle und hexagonaler Elementarzelle im Tl_2O

sonst in ihren binären Oxiden mit der Koordinationszahl 4 gegenüber Sauerstoff auftretenden Alkalimetalle dieselben Verhältnisse wie im Cs_2O aufgezwungen werden, zu der sie zwar eine Tendenz aufweisen, von sich aus jedoch nicht hingelangen können.

Im Zusammenhang mit den Koordinationsverhältnissen ist hier auch eine Betrachtung der interatomaren Abstände für KTlO, RbTlO und CsTlO interessant, die in der folgenden Aufstellung gegeben wird.

Tabelle der Abstände in Å für KTlO, RbTlO und CsTlO

KTlO (SABROWSKY):

K - K	3.62 (2x)	Tl - Tl	3.48 (2x)
	3.70 (2x)		3.62 (2x)
O - O	3.54 (2x)	K - Tl	3.61 (2x)
	3.62 (2x)		3.62 (2x)
	3.72 (2x)		3.65 (1x)
			3.74 (2x)
K - O	2.61 (2x)	Tl - O	2.46 (1x)
	2.64 (1x)		2.51 (2x)

RbTlO:

Rb - Rb	3.68 (2x)	Tl - Tl	3.57 (2x)
	3.78 (2x)		3.68 (2x)
O - O	3.58 (2x)	Rb - Tl	3.67 (2x)
	3.68 (2x)		3.68 (2x)
	3.77 (2x)		3.70 (1x)
			3.89 (2x)

Fortsetzung Tabelle

RbTlO:

Rb - O	2.65 (2x)	Tl - O	2.49 (1x)
	2.68 (1x)		2.56 (2x)

CsTlO:

Cs - Cs	3.80 (2x)	Tl - Tl	3.79 (2x)
	4.01 (2x)		3.80 (2x)
O - O	3.72 (2x)	Cs - Tl	3.75 (1x)
	3.80 (2x)		3.82 (2x)
	3.93 (2x)		3.83 (2x)
			4.08 (2x)
Cs - O	2.72 (2x)	Tl - O	2.63 (2x)
	2.89 (1x)		2.68 (1x)

Anmerkung: Sämtliche Oktaederwinkel entsprechen nicht den idealen Werten sondern sind stets leicht verzerrt.

In dieser Aufstellung der interatomaren Abstände sind besonders die kurzen Abstände Thallium-Sauerstoff erwähnenswert. Aus der Summe der Ionenradien errechnet sich ein Abstand von 2.8Å (36). Diesen Abstand findet man nach SAHL (37) auch immer dann, wenn Thallium allseitig koordiniert wird. Bei einseitiger Koordination wie etwa auch im Tl_2O findet man Abstände in der Größenordnung 2.5 Å. Andererseits vermutet SAHL aber auch, daß der bisher angenommene Ionenradius des einwertigen Thalliums zu hoch angesetzt wird. Die hier vorgenommenen Untersuchungen und auch die Arbeiten von

PLATTE und SABROWSKY an ternären Sulfiden (38) und Seleniden scheinen diese Auffassung zu erhärten. Ferner sind hier auch die Abstände der Alkalimetallkationen zum Sauerstoff gegenüber denen der binären Oxide verkürzt. Dies erstaunt um so mehr, als die Verbindungsbildung aus den Oxiden unter beträchtlicher Dilatation erfolgt. Sie beträgt für alle hier dargestellten Verbindungen $MeTlO_2$ ca. 10%.

V. Verbindungen vom Typ $MeTl_3O_2$

1. Vorbemerkungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Verbindungen von Alkalimetalloxiden mit einwertigem Thalliumoxid haben gezeigt (vergl. Kap. III. und IV.), daß in den einzelnen Systemen Verbindungen darstellbar sind, die bezüglich der Koordinationsverhältnisse und der interatomaren Abstände interessante Aspekte für die anorganische Kristallchemie eröffnen. Dabei fällt auf, daß vor allem die Verbindungen von Kalium, Rubidium und Caesium in ihren Kristallstrukturen Ähnlichkeiten mit Tl_2O selbst aufweisen, wie dies aus den Abb. 42 und 43 hervorgeht. Allerdings wird die beim Tl_2O gefundene hexagonale Symmetrie durch den Ersatz ganzer Thalliumketten längs $[010]$ (monokline Aufstellung) durch Alkalimetall zerstört. In diesem Zusammenhang war es nunmehr von Interesse festzustellen, inwieweit es bei einer Erhöhung des Thallium-(I)-Gehaltes der MeTlO-Proben zu einer Änderung der metrischen Verhältnisse im Hinblick auf die Struktur von Tl_2O kommt. Denkbar ist, daß eine Unterbrechung des Thalliumoxidbauprinzips durch vereinzelte Alkalimetallschichten zu einer Vereinfachung der Schichtenabfolge führt.

Der Einfluß der Veränderung der Stöchiometrie auf die Struktur erweist sich in letzter Zeit als ein zentrales Thema der anorganischen Festkörperchemie, wie dies u.a.

die Arbeiten von HOPPE et al. (39) zeigen. Diese systematischen Untersuchungen geben eventuell die Möglichkeit, Wege zu finden, unmittelbaren Einfluß auf die Bildung einer Struktur zu nehmen und gezielt bestimmte Strukturtypen zu erzeugen.

2. KTl_3O_2

Die Darstellung der Verbindung erfolgte in einem Silberbömbchen durch Tempern molarer Gemenge von Tl_2O und K_2O im Verhältnis 3:1, wobei im Argonstrom auf 650°C aufgeheizt und anschließend noch einige Zeit bei 550°C getempert wurde. Die so erhaltenen Proben waren von schwarzer Farbe mit stark glänzenden blättchenförmigen Kristallen. Auffallend war die verhältnismäßig große Härte dieser Proben. Da stets in verschlossenen Bömbchen gearbeitet wurde, wurde bei einer Analyse nur der Thallium-(I)-Gehalt der Proben durch bromatometrische Titration bestimmt. Dabei entsprachen die beobachteten den berechneten Analysenwerten. Dies war für weitere Untersuchungen wichtig, um sicher zu sein, daß keine Oxidation erfolgt war, wie dies z.B. durch Eindringen von Luft in das Reaktionsrohr möglich gewesen wäre. Von den erhaltenen Proben wurden Debye-Scherrer- und Guinieraufnahmen angefertigt und ausgewertet. Ein Debyeogramm zeigt die Abb. 44. Aus den Produkten wurden unter Schutzgas zahlreiche Einkristalle ausgesucht und im Röntgenstrahl einjustiert. Leider ergaben sich keine auswertba-

Abb. 44 Debyeogramm von KTl_3O_2, CuKα-Strahlung

ren Aufnahmen. Dies ist wohl auf vielfache Verwachsungen und auf Verzwilligungen der Kristalle zurückzuführen, wie sie auch schon bei anderen Proben beobachtet wurden. Allerdings ließ sich auch ohne Einkristallaufnahmen ein Indizierungsversuch der Pulveraufnahmen starten. Es ergaben sich aus einer Ausgleichsrechnung für eine Guinieraufnahme folgende Gitterkonstanten:

a=3.551 Å c=37.68 Å c/a=10.6

Daraus errechnet sich ein Zellvolumen von 247.9 cm^3. Die Dichte der Verbindung wurde pyknometrisch zu

$$d_{pyk} = 8.16\ gcm^{-3}$$

Hieraus kann man schließen, daß in der Elementarzelle Z=3 Formeleinheiten KTl_3O_2 vorliegen. Die röntgenographisch ermittelte Dichte beträgt dafür $d_{rö}$=8.28 gcm^{-3}. Die vollständige Indizierung einer repräsentativen Guinieraufnahme wird in der folgenden Tabelle gegeben.

Tabelle : KTl_3O_2

Nr.	I_o	h k l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
1	1	0 0 6	1513	1507
2	10	0 0 12	6034	6028
3	8	1 0 4	6923	6954
4	1	0 1 5	7387	7330
5	1	1 0 7	8344	8335
6	9	0 1 8	8928	8963
7	3	0 0 15	9454	9419
8	1	1 0 10	10498	10470
9	1	0 1 11	11286	11349
10	2	0 0 18	13581	13563
11	1	0 1 14	14436	14489
12	7	1 0 16	16987	17000
13	6	1 1 0	18858	18852

Wegen der engen metrischen Beziehungen zu Tl_2O mit den Gitterkonstanten:

a=3.516 Å c=37.87 Å c/a=10.76

wurden verschiedene Modelle, die sich eng an die Struktur von Tl_2O anlehnen, berechnet. Dazu wird in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ - D_{3d}^5, in der für Tl_2O die Punktlage 6c jeweils 2 mal mit Thallium belegt wird, einmal die 3-zählige Punktlage 3a oder 3b mit Alkalimetall- oder mit Thalliumteilchen belegt. Dadurch entstehen verschiedene

Schichtenabfolgen. Andere Modelle stützen sich auf die Überlegung, daß durch das Einbringen der Alkalimetallteilchen die Symmetrie insofern erniedrigt werden sollte, daß das dreizählige Inversionszentrum verloren geht und nunmehr die Raumgruppe R3m - C_{3v}^5 vorliegt, in der die 3-zählige Punktlage 3a mit freiem z-Parameter belegt wird. Auch Modelle mit statistischer Verteilung wurden in Betracht gezogen. Trotzdem erbrachten alle bisher berechneten Modelle keine befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten. Nicht zuletzt dürfte dies auf Absorptionseffekte, die mit der blättchenförmigen Gestalt der Kristallite zusammenhängen, zurückzuführen sein. Wie die Verhältnisse wirklich sind muß weiteren Untersuchungen an Einkristallen vorbehalten bleiben. Auch SABROWSKY (1) beobachtete bei der Strukturaufklärung des Tl_2O, daß bei der Berechnung der Pulverdaten insbesondere die (001)-Reflexe wesentlich zu niedrig berechnet werden gegenüber den beobachteten Daten.

3. $RbTl_3O_2$

In gleicher Weise wie KTl_3O_2 wurde nun auch die Verbindung $RbTl_3O_2$ dargestellt. Dabei wurde in einem Temperaturbereich von 620°C bis 510°C gearbeitet. Die erhaltenen Proben glichen äußerlich denen von KTl_3O_2, und es

und für die angegebenen Gitterkonstanten berechneten $\sin^2\theta$-Werte sowie der zugehörigen Reflexintensitäten.

Tabelle : $RbTl_3O_2$

Nr.	I_o	h k l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
1	2	0 0 6	1431	1426
2	10	0 0 12	5702	5704
3	5	1 0 4	6795	6797
4	7	0 1 8	8700	8698
5	2	0 0 18	12814	12834
6	9	1 0 16	16285	16303
7	5	1 1 0	18459	18489
8	7	0 1 20	21988	22007
9	7	0 0 24	22805	22816
10	5	2 0 2	24885	24811
11	6	1 0 22	25348	25334

Die Abb. 45 gibt ein repräsentatives Debyeogramm für die Verbindung $RbTl_3O_2$ wieder.

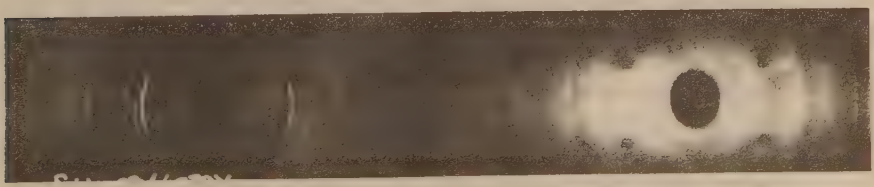


Abb. 45 Debyeogramm von $RbTl_3O_2$, $CuK\alpha$-Strahlung

lagen ebenfalls glänzende Kristalle von vergleichbarer Härte vor. Einkristalluntersuchungen konnten hier bislang ebenfalls nicht vorgenommen werden, da das Kristallmaterial qualitativ zu schlecht war, so daß unbrauchbare Beugungsmuster erhalten wurden. Jedoch gelang es, isotyp zu KTl_3O_2 einen Indizierungsvorschlag für eine Guinieraufnahme aufzustellen. Mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung ließen sich folgende Gitterkonstanten ermitteln:

a=3.586 Å c=38.73 Å c/a=10.8

Daraus errechnet sich ein Zellvolumen von 259.8 cm^3 und mit der experimentell ermittelten Dichte

$$d_{exp} = 8.32\ gcm^{-3}$$

ergeben sich Z=3 Formeleinheiten $RbTl_3O_2$ in der Elementarzelle. Dazu beträgt die aus den Röntgendaten errechenbare Dichte $d_{rö}$=8.43 gcm^{-3}. Für die systematischen Auslöschungsbedingungen wurde

$$-h + k + l = 3n$$

gefunden, womit wie beim KTl_3O_2 rhomboedrische Symmetrie vorzuliegen scheint. Gleiche Auslöschungsbedingungen gelten für die Verbindung Tl_2O. Zum Tl_2O analoge Modellrechnungen, wie sie schon bei KTl_3O_2 beschrieben werden, ergaben auch hier keine befriedigenden Ergebnisse. Die abschließende Tabelle gibt eine Übersicht der gefundenen

4. $CsTl_3O_2$

In Fortsetzung dieser Arbeiten wurde als weitere Verbindung dieser Reihe $CsTl_3O_2$ dargestellt. Dabei wurden innig verriebene Gemenge von Tl_2O und Cs_2O im molaren Verhältnis 3:1 in Silberbömbchen auf 560°C erhitzt und nach kurzer Zeit bei 480°C weitergetempert. Die Proben zeigten analog zu KTl_3O_2 und $RbTl_3O_2$ schwarze Farbe und stark glänzende plättchenförmige Kristalle. Auch hier ließen sich keine brauchbaren Einkristalle für eine Strukturbestimmung finden. Pulveraufnahmen nach der Debye-Scherrer- und der Guiniermethode zeigten Reflexmuster, die denen der oben beschriebenen Verbindungen ähnelten. Ein Debyeogramm zeigt die Abb. 46.

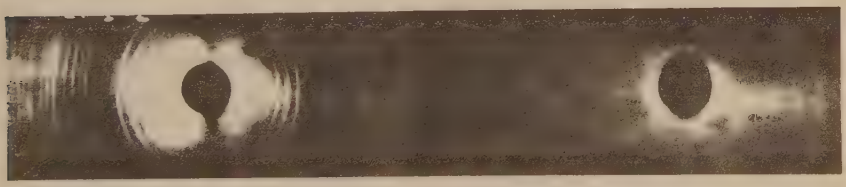


Abb. 46 Debyeogramm von $CsTl_3O_2$, CuKα-Strahlung

Die Auswertung der Pulveraufnahmen zeigt Isotypie zu den oben beschriebenen Verbindungen an. Die Ausgleichsrechnung ergab folgende Gitterkonstanten:

a=3.618 Å c=40.93 Å c/a=11.3

Daraus errechnet sich ein Zellvolumen von 279.6 cm^3 und eine röngenographische Dichte $d_{rö}$ = 8.34, wenn man von Z=3 Formeleinheiten $CsTl_3O_2$ pro Elementarzelle ausgeht.

Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Dichte:

$$d_{exp}(CsTl_3O_2) = 8.39\ gcm^{-3}$$

In der folgenden Tabelle ist eine Übersicht der berechneten und beobachteten $\sin^2\Theta$-Werte und ihre Indizierung wiedergegeben. Wiederum blieben Modellrechnungen für Pulverdaten erfolglos.

Tabelle : $CsTl_3O_2$

Nr.	I_o	h k l	$\sin^2\Theta_o\ 10^5$	$\sin^2\Theta_c\ 10^5$
1	3	0 0 6	1280	1277
2	9	0 0 12	5122	5109
3	5	0 1 2	6164	6194
4	8	1 0 4	6660	6619
5	10	0 1 8	8282	8323
6	4	0 0 18	11519	11496
7	3	0 1 14	12942	13006
8	7	1 0 16	15123	15135
9	5	0 1 17	16395	16306
10	6	1 1 0	18136	18155
11	2	1 0 19	18941	18860
12	6	0 1 20	20280	20244

5. Zusammenfassung

Wenngleich die hier beschriebenen Verbindungen hier

strukturell nicht weiter untersucht werden konnten, so scheint doch ihre Existenz gesichert zu sein, da die Reflexe von Pulveraufnahmenlückenlos indizierbar sind und die berechneten Gitterkonstanten von denen der Ausgangsverbindungen verschieden sind. Ferner scheint festzustehen, daß enge metrische Beziehungen zum Tl_2O bestehen. Inwieweit jedoch Änderungen in der Symmetrie auftreten ließ sich bisher nicht klären. In diesem Zusammenhang erscheint wiederum erstaunlich, daß die ebenfalls darstellbare Verbindung $NaTl_3O_2$ nicht isotyp ist (10), wie Auswertungen von Pulveraufnahmen zeigen. Die äußerst linienreichen Aufnahmen ließen sich bisher nicht indizieren. Damit scheint das System Na_2O/Tl_2O eine Sonderstellung innerhalb der hier behandelten Systeme einzunehmen. So lassen sich von den übrigen Alkalimetallen auch keine Me_2O-reicherenPhasen darstellen während dies beim Natrium der Fall ist (Na_3TlO_2).

VI. Untersuchungen zur Bildungsenthalpie ternärer Oxide

Bei DTA-Untersuchungen am System Na_2O/Tl_2O (s.Kap. III.2.) war aufgefallen, daß mit der Bildung der Verbindung NaTlO bei 273°C ein endothermer Peak auftrat. Aus der Literatur(40) sind zwar Methoden bekannt, um aus der Fläche unter einem DTA-Peak die Reaktionsenthalpien zu berechnen, jedoch sind solche Untersuchungen wegen der vielen zu berücksichtigenden Faktoren problematisch. Dies gilt vor allem dann, wenn in der zu untersuchenden Probe neben der Reaktion auch Veränderungen der Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität auftreten. Außerdem sind diese Methoden auf Reaktionen beschränkt, die hinreichend schnell innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls ablaufen, da nur dann scharfe, gut auswertbare Kurven entstehen. Festkörperreaktionen sollten sich für solche quantitativen Untersuchungen weniger eignen, da sie infolge von Diffusionsprozessen langsam ablaufen und damit im DTA-Diagramm breite wenig strukturierte Peaks zeigen. Zudem sind die zu erwartenden thermischen Effekte nur gering, so daß auch die Peakhöhe zu gering sein dürfte. Diese Gründe waren maßgebend, nach einer anderen Methode Ausschau zu halten.

Für die hier untersuchten Substanzen bot sich nun an, die Lösungsenthalpien von Ausgangsstoffen und Endprodukten miteinander zu vergleichen. Als Lösungsmittel kam Wasser

in Frage, da die Proben hierin vollständig löslich waren. Die erste Aufgabe bestand dabei im Aufbau eines geeigneten Kalorimeters.

Von Alkalimetalloxiden ist bekannt, daß ihre Reaktionen mit Wasser äußerst heftig verlaufen können. Erste genauere Untersuchungen über Lösungswärmen von Alkalimetalloxiden gehen auf RENGADE (41) zurück. Die von RENGADE gemessenen Lösungswärmen für Na_2O und K_2O wurden später nur geringfügig korrigiert (42). Da man annehmen muß, daß die Reaktionswärmen der Alkalimetalloxide mit H_2O von Na_2O nach Cs_2O zunimmt, waren nach den bekannten Messungen Wärmemengen von 50 - 100 kcal/Mol zu erwarten. Für diese Bestimmungen war das am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I befindliche Kalorimeter der Firma LKB u.a. auch wegen der zu erwartenden alkalischen Lösungen nicht geeignet.

Für die hier durchgeführten Experimente wurde deshalb auf einen einfacheren apparativen Aufbau zurückgegriffen, wie er häufig im Anfängerpraktikum für Physikalische Chemie(43) zur Bestimmung der Hydratations- und der Lösungswärme einfacher anorganischer Salze Verwendung findet. Lediglich das Beckmannthermometer wurde durch ein Widerstandsthermometer (Pt 100) ersetzt, so daß eine automatische Registrierung der Temperatur-Zeit-Kuve erfolgen konnte. In der folgenden Abb. 47 ist der Aufbau des Kalorimeters schematisch wiedergegeben.

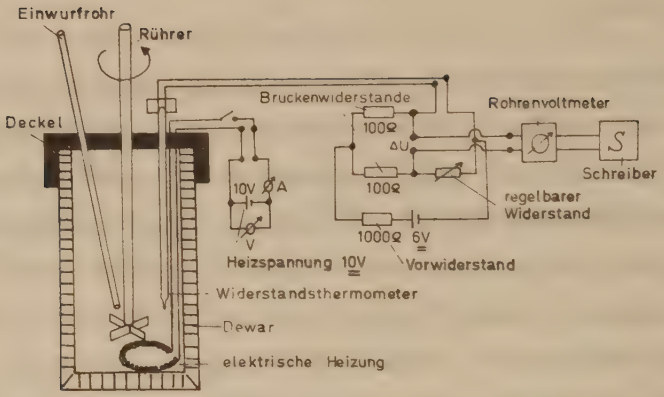


Abb. 47 Lösungskalorimeter mit automatischer Registriereinrichtung für die Temperatur

Durchführung der Messungen

Zunächst wurde das Kalorimeter mit einer genau abgemessenen Menge destillierten Wassers gefüllt. Für alle hier durchgeführten Experimente wurden dabei stets 500 ml H_2O eingesetzt, so daß alle eingebrachten Instrumente bei jeder Messung dieselbe Eintauchtiefe hatten. Damit sollte gewährleistet sein, daß die Wärmekapazität des Kalorimeters unverändert blieb. Die Eichung des Kalorimeters erfolgte elektrisch, indem durch den Tauchsieder eine bestimmte Strommenge zugeführt wurde.

Eine Temperaturerhöhung macht sich in einer Veränderung des Widerstandes im Pt 100 bemerkbar, wodurch die auf Null abgeglichene Brücke verstimmt wird. Die Fehlerspannung wird am Röhrenvoltmeter gemessen und mit Hilfe eines X-Y-Schreibers mit Zeitbasis registriert. Der Betrag der Fehlerspannung ist für kleine Temperaturänderungen diesen direkt proportional. Durch Registrierung der Vor- Haupt- und Nachperiode konnte das Experiment schließlich in der gewohnten (44) Weise ausgewertet werden. Der ermittelte Ausschlag des Schreibers von der Vorperiode aus gemessen sollte stets proportional zur zugeführten Wärmemenge sein. Dabei ist die Temperaturdifferenz nicht zu groß zu wählen, da sonst diese Proportionalität nicht gegeben ist. Außerdem müßten dann Faktoren wie Wärmestrahlung, Wärmeleitung und Verdampfung des Lösungsmittels mit berücksichtigt werden. Die Temperaturdifferenzen betrugen deshalb für alle hier durchgeführten Messungen nicht mehr als $1^{\circ}C$, was bei diesem Kalorimeter etwa einer Wärmemenge von 500 cal entspricht. Diese Wärmemenge erzeugte einen "Zeigerausschlag" von ca. 10 cm auf dem Schreiber. Die Ablesegenauigkeit war dabei ∓ 0.2 mm. Damit ergibt sich für jede Messung ein Ablesefehler von absolut ∓ 1 cal. Eine Abschätzung aller anderen möglichen Fehlergrößen ergibt wesentlich kleinere Werte.

Über den elektrischen Tauchsieder wurden verschiedene Strommengen geschickt, über das elektrische Wärmeäquivalent

(4.1868 J = 1 cal) auf Kalorien umgerechnet und diese graphisch gegen den Zeigerausschlag aufgetragen. Dabei ergab sich eine exakte Gerade durch den Ursprung des Koordinatensystems. Damit war es möglich, für jeden Zeigerausschlag unmittelbar den Kalorienwert zu finden. Die Eichung wurde an mehreren anorganischen Salzen überprüft. Leider stehen keine Salze zur Verfügung, die auch nur annähernd die Lösungswärme der Alkalimetalloxide erreichen. Deshalb wurden hier hauptsächlich Lithiumsalze verwendet, deren Lösungswärmen gut bekannt sind (45) und die etwa bei 10 Kcal/Mol liegen.

Bei diesen Messungen ergaben sich Abweichungen von maximal 150 cal zu den Literaturwerten, wenn man ca. 0.01 bis 0.05 Mol Substanz einbrachte. Außerdem wurden hier auch Versuche zur Konzentrationsabhängigkeit der Lösungswärme vorgenommen. Dabei zeigte sich eine merkliche Abweichung der Werte erst ab einer Konzentration von 0.2 Mol.

Für die Messungen an Alkalimetalloxiden wurden nun Proben von ca. 0.001 bis 0.005 Mol in Glaskapillaren von ca. 1,5 mm Durchmesser und einer sehr geringen Wandstärke eingeschmolzen. Die Proben wurden in das Einwurfrohr eingebracht (s. Abb. 47) und zwar so, daß sie mit dem Wasser bedeckt waren. Damit sollte erreicht werden, daß die Proben die Temperatur des Lösungsmittels annahmen. Nach einiger Zeit wurde die Vorperiode aufgenommen und dann die Probe so weit in das Rohr eingeschoben, daß eine Zertrüm-

merung der Ampulle durch den Rührer erfolgte. Die nun einsetzende Reaktion des Alkalimetalloxids mit Wasser verlief meist sehr heftig. Wegen der geringen Substanzmengen und der Tatsache, daß sich die Reaktion am Boden des Dewargefäßes abspielte, wurde ein Herausspritzen von Substanz oder Wasser verhindert. Die Anfangstemperatur des Wassers betrug stets 25°C. Für jede Substanz wurden bis zu 10 Versuche mit unterschiedlichen Mengen vorgenommen und anschließend graphisch ausgewertet. Für den hier vorliegenden Konzentrationsbereich ergibt sich für die Abhängigkeit der Wärmemenge von der Konzentration keine Abweichung von einer Geraden. Anschließend wurde auf ein Mol Substanz umgerechnet (Integrale molare Lösungswärme bei unendlicher Verdünnung).

Ein Vergleich der hier gefundenen Werte für Na_2O, K_2O und auch Tl_2O mit denen von RENGADE (41) und ROTH (11,42) zeigt eine befriedigende Übereinstimmung:

	RENGADE	ROTH	eigene Werte
Na_2O:	- 56.5 kcal/Mol	- 55.97 kcal/Mol	- 56.7 kcal/Mol
K_2O :	- 75.0 "	-	- 75.6 "
Tl_2O:	-	+ 2.31 kcal/Mol	+ 2.6 "

Tl_2O und die ternären Oxide wurden in gleicher Weise wie die Alkalimetalloxide untersucht. Eine Übersicht der gefundenen Werte gibt die abschließende Tabelle zu diesem

Kapitel auf S.106 . Der Fehler aller gemessener Daten ist kleiner als 1 kcal/Mol. Diese Genauigkeit ist für die hier vorgesehenen Betrachtungen ausreichend. Außerdem gilt es zu bedenken, daß die Reinheit der Proben eine genauere Aussage nicht zuläßt. Jedoch läßt sich sagen, daß die hier benutzten Proben der Ausgangsverbindungen reiner waren,als die von ROTH. So enthielt das hier verwandte Natriumoxid keinerlei Peroxid. Trotzdem gibt ROTH auf Grund von Umrechnungen einen maximalen Fehler von 0.3% an.

Auswertung und Diskussion der experimentell ermittelten Daten

Den durchgeführten Messungen lag folgende Vorstellung zugrunde:
Mißt man die Lösungsenthalpien $\Delta_L H$ der binären Oxide Me_2O (Me = Na, K, Rb, Cs) und Tl_2O und die der beschriebenen ternären Oxide MeTlO, so sollte die jeweilige Differenz der Lösungswärmen der Bildungsenthalpie $\Delta_B H$ aus den Oxiden entsprechen:

$$\left[1/2\Delta_L H_{(Me_2O)} + 1/2\Delta_L H_{(Tl_2O)}\right] - \Delta_L H_{(MeTlO)} = \Delta_B H$$

Die Auswertung nach diesem Schema ist in der Tabelle am Schluß des Kapitels enthalten (s.S.106). Überraschen-

derweise ergibt sich für alle hier untersuchten Verbindungen MeTlO, daß sie bezüglich ihrer Bildung aus den binären Oxiden endotherm sind. Ungewöhnlich muß auch die positive Lösungswärme für Tl_2O erscheinen, da die Hydratationswärmen des Tl^+-Ions denen des K^+-Ions vergleichbar sind wie Untersuchungen von WEBB (46) zeigen. Außerdem ist die Gitterenergie von Tl_2O mit -562 kcal/Mol um 35 kcal/Mol größer als die des K_2O, so daß eine etwa gleichgroße Lösungswärme zu erwarten wäre. Allerdings ist zu bedenken, daß das gebildete TlOH eine wesentlich schwächere Base ist als KOH und damit weniger Ionen zur Hydratation zur Verfügung stehen.

Nun hatte schon SABROWSKY (1) auf Grund von Berechnungen des Madelunganteils der Gitterenergie (47) (MAPLE=Madelung Part of Lattice Energy) für KTlO eine endotherme Bildung mit $\Delta_B H$ = +9.5 kcal/Mol bezüglichder binären Oxide gefunden. Daß diese Rechnungen einen nicht unbeträchtlichen Teil an besonders bei Tl^+ zu erwartender kovalenter Bindung nicht mit einbeziehen, war natürlich beim derzeitigen Stand der Untersuchungen bereits diskutiert worden. Es war also nach diesen Berechnungen nicht eindeutig genug, ob tatsächlich endotherme Bildungsenthalpien vorliegen. Aus den hier gefundenen Werten lassen sich nun jedoch die kovalenten Anteile der Gitterenergie gegenüber

einem zunächst rein elektrostatischen Modell für KTlO abschätzen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der kovalente Anteil der Ausgangsverbindungen ebenfalls nicht bekannt ist. Bei den hier durchgeführten Lösungsexperimenten gehen alle Bindungsfaktoren ein, so daß für die Summe der kovalenten und andersartigen Bindungsanteile der Ausgangsverbindungen abzüglich der Anteile der Produkte ein Wert ermittelt wird, der der Differenz zwischen elektrostatischem Modell und den hier bestimmten Wert entspricht (6.6 kcal/Mol). Mit Hilfe des Born-Haber'schen Kreisprozesses sollte es möglich sein, aus Lösungsexperimenten eine Absolutaussage über Kovalentanteile der Gitterenergien der einzelnen Komponenten zu ermitteln. Dazu würde es jedoch noch weiterer Untersuchungen bedürfen.

Tabelle der ermittelten thermochemischen Daten

Lösungsenthalpien $\Delta_L H$ in H_2O (bei Zimmertemperatur)

Binäre Oxide		Ternäre Oxide	
	kcal/mol		kcal/mol
Na_2O	- 56.7	NaTlO	- 28.3
K_2O	- 75.6	KTlO	- 39.4
Rb_2O	- 81.8	RbTlO	- 42.8
Cs_2O	- 93.3	CsTlO	- 52.3
Tl_2O	+ 2.6		

Fortsetzung Tabelle thermochemische Daten

Bildungsenthalpien $\Delta_B H$ aus $\Delta_L H$ berechnet

	$\Sigma \Delta_L H$ binäre Oxide/2 kcal/mol	$\Delta_B H$ kcal/mol
NaTlO	- 27.05	+ 1.25
KTlO	- 36.5	+ 2.9
RbTlO	- 39.6	+ 3.2
CsTlO	- 45.3	+ 7.0

Gitterenergien [MAPLE]

	kcal/mol
K_2O	- 597
Tl_2O	- 562
KTlO	- 570

Bildungsenthalpie $\Delta_B H$ für KTlO aus MAPLE berechnet

KTlO	+ 9.5 kcal/mol

VII. Zusammenfassung

1. NaTlO

Die Verbindung wird bei 500°C aus Na_2O/Tl_2O im Argonstrom in Silberbömbchen dargestellt. DTA-Untersuchungen zeigen einen Schmelzpunkt von 483°C und einen Zersetzungspunkt von 509°C. Einkristalle werden durch Tempern bei 460 - 470°C erhalten. Durch Einkristalluntersuchungen wurde die Kristallstruktur aufgeklärt.

NaTlO kristallisiert hexagonal, Raumgruppe $P6_3/m$ - C_{6h}^2

a=3.436 Å c=11.51 Å c/a=3.45

Das Zellvolumen beträgt 70.9cm^3, das Molvolumen 35.5cm^3. Bei 2 Formeleinheiten beträgt die röntgenographische Dichte 6.86 gcm^{-3} und steht in Übereinklang mit der pyknometrisch bestimmten Dichte von 6.82 gcm^{-3}.

Die Lösung der Kristallstruktur anhand dreidimensionaler Patterson- und Fouriersynthesen wird beschrieben. Der R-Wert für 178 symmetrieunabhängige Reflexe bei durchgeführter Absorptionskorrektur betrug nach Verfeinerung des Modells mit Least-Squares-Rechnungen bei 5 variablen Parametern 8.3%.

Die Struktur besteht aus einem primitiven Sauerstoffgerüst. Die Metallteilchen bilden Hanteln ähnlich denen im Hg_2Cl_2. Die interatomaren Abstände werden diskutiert.

2. RbTlO

Die Verbindung wird aus Rb_2O und Tl_2O durch Tempern in Silberbömbchen im Argonstrom bei 610°C dargestellt. Die ziegelrote Verbindung kristallisiert nach Einkristallaufnahmen monoklin mit der Raumgruppe C2/m - C_{2h}^3 ; a=13.42 Å b=3.676 Å c=6.366 Å β =106.7° Das Zellvolumen beträgt 181.2 cm^{-3}; d_{pyk}=6.73 gcm^{-3}, $d_{rö}$=6.75 gcm^{-3}. Damit sind 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Intensitätsrechnungen für Pulverdiagramme zeigen Isotypie zu KTlO an.

3. CsTlO

Die Verbindung wird aus Cs_2O und Tl_2O durch Tempern im Argonstrom in Silberbömbchen bei 560°C erhalten. Nach Einkristallaufnahmen kristallisiert CsTlO ebenfalls monoklin in der Raumgruppe C_{2h}^3; a=13.83 Å b=3.801 Å c=6.630 Å β = 103.1° Das Zellvolumen beträgt 204.6 cm^3; die pyknometrische Dichte wird zu d_{pyk}= 6.78 gcm^{-3} ermittelt, während $d_{rö}$= 6.91 gcm^{-3} beträgt. Durch zufällige Auslöschungen wird ein Erkennen der Isotypie zu KTlO und RbTlO erschwert. An Strichdiagrammen der Intensitäten von Pulveraufnahmen kann die Isotypie jedoch belegt werden. Intensitätsrechnungen zeigen gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten.

Die Strukturen von KTlO, RbTlO und CsTlO sind Schichtenstrukturen, deren Schichten aus über Kanten längs [010] und Flächen längs [100] verknüpften Oktaedern bestehen. Allen Metallteilchen kommt die Koordinationszahl 3 gegenüber Sauerstoff zu. Es besteht überraschenderweise keine Isotypie zu NaTlO. Es wird eine Gegenüberstellung der Strukturen von Tl_2O und MeTlO gegeben.

4. Verbindungen vom Typ $MeTl_3O_2$

Alle hier neu dargestellten Verbindungen kristallisieren nach Indizierungsvorschlägen für Pulveraufnahmen hexagonal.

KTl_3O_2 wird bei 650°C in Silberbömbchen unter Argon dargestellt. a=3.551 Å c=37.68 Å c/a=10.6

$RbTl_3O_2$ wird wie KTl_3O_2 bei 620°C dargestellt.
a=3.586 Å c=38.73 Å c/a=10.8

$CsTl_3O_2$ wird nach gleicher Methode bei 560°C dargestellt.
a=3.618 Å c=40.93 Å c/a=11.3

Alle röntgenographischen Dichten stehen für Z=3 Formeleinheiten in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten.

Metrisch zeigen alle Verbindungen enge Beziehungen zur Struktur von Tl_2O an, jedoch blieben alle Versuche zur Aufklärung der Kristallstrukturen anhand von Intensitäten aus Pulverdiagrammen erfolglos.

5. Untersuchungen zur Bildungsenthalpie ternärer Oxide

Anhand von lösungskalorimetrischen Messungen für binäre und ternäre Oxide vom Typ MeTlO wird versucht, auf deren Bildungsenthalpien bei den hier untersuchten Reaktionen zu schließen. Überraschend ergeben sich für alle Verbindungen gemäß der Gleichung

$$Me_2O + Tl_2O = 2\ MeTlO\ ;\ \Delta_B H = +\ x\ kcal/Mol$$

positive Bildungsenthalpien. Dies stimmt mit aus Madelungfaktorrechnungen ermittelten Werten überein. Jedoch liegen die Werte hier niedriger, was auf kovalente Effekte, die rechnerisch nicht erfaßt werden, zurückzuführen ist.

Diskussion der Ergebnisse

1. Auffällig ist zunächst, daß NaTlO nicht mit den Homologen KTlO bis CsTlO isotyp ist, was man bei den Verbindungen NaAgO bis CsAgO beobachtet (1).

2. Bei allen Verbindungen NaTlO bis CsTlO liegt die Koordinationszahl 3 für die Alkalimetallteilchen gegenüber Sauerstoff vor. Dies ist hier eine Folge der besonderen Stöchiometrie verbunden mit der von Tl^{+} gegenüber Sauerstoff bevorzugten Koordinationszahl 3. Bei oktaedrischer Umgebung kommt O^{2-} die Koordinationszahl 6 zu, was bei den bisher bekannt gewordenen Vertretern dieser Stöchiometrie der Fall ist. Damit wird das Zusammenspiel zwischen Stöchiometrie und Koordinationszahl deutlich:
Bei Vertretern des KAgO-Typs bevorzugt das Silber die Koordinationszahl 2 gegenüber Sauerstoff, weshalb den Alkalimetallteilchen die Koordinationszahl 4 zukommt. Bei den Verbindungen vom Typ MeTlO muß das Alkalimetall infolge der Koordinationszahl 3 des Thalliums ebenfalls eine solche von 3 gegenüber Sauerstoff einnehmen.

3. Sowohl bei den Vertretern des KAgO-Typs als auch bei den hier neu hinzugekommenen kationenreichen Verbindungen ist die Bildung aus den binären Oxiden

mit einer Dilatation gegenüber den Ausgangskomponenten auffällig, wie der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen ist.

Tabelle: Aus Gitterkonstanten berechnete und aus den Oxidkomponenten additiv abgeschätzte Molvolumina in cm^3

	$NaTlO$	$NaTlO_2$	$KTlO$	$KTlO_2$	$RbTlO$	$RbTlO_2$	$CsTlO$	$CsTlO_2$
ber.	35.5	32.2	42.3	37.4	45.3	39.8	51.2	41.5
gesch.	33.3	35.3	40.6	42.1	42.0	45.0	50.2	43.0
Δ	+2.2	-3.1	+1.7	-4.7	+3.3	-5.2	+1.0	-1.5

Zwar ist bei den Vertretern des KAgO-Typs noch nicht durch Messungen bewiesen, daß es sich dort wie hier um gegenüber den binären Oxiden endotherme Verbindungen handelt, jedoch erscheint dies aus den Strukturen erklärlich:
So sollten gegenüber den binären Oxidkomponenten sperriger aufgebaute Verbindungen a priori eine kleinere Gitterenergie aufweisen als kompaktere Verbindungen.

4. $NaTlO_2$ bis $CsTlO_2$ kristallisieren im α-$NaFeO_2$-Typ.
Die Molvolumina dieser Verbindungen sind in obiger Tabelle denen von NaTlO bis CsTlO gegenübergestellt. Dieser Vergleich läßt erkennen, daß für NaTlO eine KTlO-isotype Struktur auffindbar sein sollte. Ähnliche Überlegungen waren bereits beim Vergleich einer Mo-

difikation von RbTlO, die seinerzeit SABROWSKY erhalten hatte, mit $RbTlO_2$ vorgenommen worden (49). Hier konnte nun die erwartete RbTlO-Struktur aufgefunden werden.

Für NaTlO zeigt sich, daß die Dilatation bei der Bildung aus den binären Oxiden gegenüber KTlO und RbTlO relativ zu groß ist. Dies kann als Zeichen dafür gedeutet werden, daß es sich bei der hier gefundenen Struktur um eine Hochtemperaturform handelt, die das grössere Molvolumen aufweist und wofür die statistische Verteilung von Thallium und Natrium spricht. Analog den Verbindungen $NaTlO_2$ bis $RbTlO_2$ sollte für eine mögliche noch darzustellende Niedertemperaturform die Molvolumendifferenz kleiner als 1.7 cm^3(KTlO) sein.

Daß beide Caesiumverbindungen sich nicht in eine lineare Beziehung zu den niederen Homologen einordnen lassen, ist wohl auf die bereits im Cs_2O selbst vorliegende sperrigere Kristallstruktur gegenüber den übrigen Alkalimetalloxiden zurückzuführen.

5. Auch bei den Verbindungen des Typs $MeTl_3O_2$ liegt gegenüber den Molvolumina der binären Oxide eine deutliche Dilatation vor,(vergl. Tabelle S.115), die aber im Vergleich zu den MeTlO-Verbindungen, (vergl. Tabelle S.113), relativ kleiner ist. Ob bei diesen

Verbindungen des Typs $MeTl_3O_2$ ebenfalls die Koordinationszahl 3 der Alkalimetallteilchen gegenüber O^{2-} auftritt, was zu vermuten ist, muß jedoch im einzelnen noch durch Strukturuntersuchungen belegt werden.

Tabelle: Aus Gitterkonstanten berechnete und aus den Oxidkomponenten additiv abgeschätzte Molvolumina in cm^3

	$NaTl_3O_2$	KTl_3O_2	$RbTl_3O_2$	$CsTl_3O_2$
ber.	-	82.6	86.6	93.2
gesch.	74.0	81.3	84.3	91.0
Δ	-	+1.3	+2.3	+2.2

VIII. Literaturverzeichnis

(1)	H.SABROWSKY	Habilitationsschrift, Giessen 1971
(2)	L.I.MAN	Sov.Phys.Cryst. 15, 399 (1970)
(3)	R.HOPPE	Angew.Chem. 82, 7 (1970)
(4)	H.SABROWSKY,R.HOPPE	Naturwissenschaften 53,501 (1966)
		Z.anorgan.allg.Chem. 358,241 (1968)
(5)	R.HOPPE,H.SABROWSKY	Dissertation H.Sabrowsky,Giessen 1967
	H.SABROWSKY,	Staatsexamensarbeit H.Guckelsberger
	H.GUCKELSBERGER	Giessen 1972
(6)	R.HOPPE,F.SCHENK	Diplomarbeit F.Schenk, Giessen 1968
	R.SCHOLDER	Angew.Chem. 70,583 (1958)
	R.HOPPE,F.SCHENK,	Z.anorgan.allg.Chem. 367,275 (1969)
	K.HESTERMANN	
	H.D.WASEL-NIELEN,	Z.anorgan.allg.Chem. 359,36 (1968)
	R.HOPPE	
(7)	A.SIMON	Z.anorgan.allg.Chem. im Druck (1975)
(8)	H.SABROWSKY	Z.anorgan.allg.Chem. 381,266 (1971)
(9)	M.TOURNOUX,	C.R.Acad.Sc.Paris 270,1007 (1970)
	R.MARCHAND,	
	M.BOUCHAMA	
(10)	H.SABROWSKY,	Diplomarbeit M.Blumenberg
	M.BLUMENBERG	Giessen 1972
(11)	W.A.ROTH,A.MEICHSNER	Z.Elektrochem. 38,87 (1932)
(12)	FRICKE,A.KLEIN	Diplomarbeit A.Klein Stuttgart (1945)
(13)	A.HELMS,W.KLEMM	Z.anorgan.allg.Chem. 242,33 (1939)

(14) W.A.ROTH — Z.anorgan.allg.Chem. 255,324 (1948)
L.BREWER — Chem.Rev. 52,1 (1953)

(15) LANDOLT-BÖRNSTEIN — 4.Teil Kalorische Zustandsgrößen
Springer-Verlag Berlin, 1961

(16) W.R.BUSING,H.A.LEVY — Acta Cryst. 10,180 (1957)

(17) P.COPPENS,L.LEISEROWITZ, D.RABINOVICH — Acta Cryst. 18,1035 (1965)

(18) — "International Tables for X-Ray Crystallography" Vol. I,II,III
The Kynoch Press,Birmingham 1968

(19) A.L.PATTERSON — Zeit.f.Kristallog. 90,517 (1935)

(20) D.HARKER — J.Chem.Phys. 4,381 (1936)

(21) F.A.COTTON,G.WILKINSON — "Advanced Inorganic Chemistry"
John Wiley&Sons Inc. 3rd ed. 1972
New York,London,Sydney,Toronto

(22) G.ANDERSSON,A.MAGNÉLI — Acta Chem.Scand. 11,1065 (1957)

(23) H.SCHÄFER,H.-G.v.SCHNERING,J.TILLACK,F.KUHNEN, H.WÖHRLE,H.BAUMANN — Z.anorgan.Allg.Chem. 353,282 (1967)

(24) R.J.HAVIGHURST — Am.J.Sci. 10,15 (1925)
J.am.chem.Soc. 48,2113 (1926)

(25) E.ZINTL,W.DULLENKOPF — Z.physik.Chem. Abt.B16,195 (1932)

(26) V.M.GOLDSCHMIDT — Naturwiss. 14,477 (1926)

(27) R.HOPPE,G.WERDING — Naturwiss. 47,203 (1960)
Z.anorgan.allg.Chem. 307,174 (1961)

(28) R.HOPPE,H.J.RÖHRBORN Z.anorgan.allg.Chem. 327,199 (1964)

(29) A.KLEMENC,G.OFNER Z.anorgan.allg.Chem. 265,221 (1951)
H.WIRTH

(30) E.ZINTL,A.HARDER, Z.Elektrochem. 40,588 (1934)
B.DAUTH

(31) G.BRAUER "Handbuch der Präp.Anorg.Chem."
Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1962

(32) A.SIMON Z.anorgan.allg.Chem. 395,301 (1973)
K.-R.TSAI,P.M.HARRIS J.phys.Chem. 60,338 (1956)
E.N.LASSETTRE

(33) W.KLEMM,H.SODOMANN Z.anorgan.allg.Chem. 225,273 (1935)

(34) Handbuch d. analyt. Chem, Tl.III,
IIIaB/IIIb,3.Gr.,S.104, Berlin 1956

(35) J.ZEMANN "Kristallchemie",Sammlung Göschen
S.14, W.de Gruyter&Co, Berlin 1966

(36) "Periodic Table of the Elements"
Sargent-Welch Scientific Company 1968

(37) K.SAHL "Thallium" in Handbook of Geochemistry, Vol.II/4 Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1974

(38) CHR.PLATTE,H.SABROWSKY Dissertation Chr.Platte,Bochum 1975

(39) D.FINK,R.HOPPE Naturwiss. 60,430 (1973)
CHR.PLATTE,H.SABROWSKY Naturwiss. 60,474 (1973)
D.SCHMITZ,W.BRONGER Z.anorgan.allg.Chem. 402,3 (1973)

(40) R.C.MACKENZIE "Differential Thermal Analysis" Vol.1,
Academic Press,London 1970,1972

(40)	D.SCHULTZE	"Differentialthermoanalyse" VEB Deutscher Verlag d. Wissensch. Berlin 1969
(41)	E.RENGADE	Bl.Soc.chem. 4 3,195 (1908)
(42)	W.A.ROTH,H.L.KAULE	Z.anorgan.allg.Chem. 253,352 (1947) ibid 255,324 (1948)
(43)	F.DANIELS,J.H.MATHEWS, J.W.WILLIAMS,P.BENDER, R.A.ALBERTY	"Experimental Physical Chemistry" McGraw-Hill Book Company, Inc. 6th.ed. New York,San Francisco,London,Tornto
(44)	H.-D.FÖRSTERLING, H.KUHN	"Physikalische Chemie in Experimenten" Verlag Chemie 1971
(45)	R.C.WEAST Ed.	"Handbook of Chemistry and Physics" 54th ed. 1973-74, CRC PRESS,Cleveland
(46)	T.J.WEBB	J.Am.Soc. 48,2600 (1926)
(47)	R.HOPPE	Angew.Chem. int.Ed. 5,95 (1966)
(48)	R.E.BELL,R.E.HERFERT	J.Am.Chem.Soc., 79,3351 (1957)
(49)	H.SABROWSKY	Z.anorgan.allg.Chem. 365,146 (1969)

Lebenslauf

28.Februar 1946	in Lübeck geboren Vater: Prof.Dr.Hans Blumenberg Mutter: Ursula Blumenberg, geb.Heinck
Ostern 1952 - Ostern 1957	Besuch der Volksschulen in Bargteheide, Krs.Storman und Heickendorf, Krs.Plön
Ostern 1957 - Februar 1966	Besuch des Staatl. Gymnasiums Kiel-Wellingdorf und des Weidig-Gymnasiums in Butzbach, Krs.Friedberg
16.Februar 1966	Reifeprüfung
1. April 1966 - 30. September 1967	Wehrdienst
Wintersemester 1967/68	Studium der Chemie an der TU Clausthal
ab Sommersemester 1968	Studium der Chemie an der Universität Giessen
April 1970	Dipl.-Chem.-Vorexamen
Dezember 1971	Dipl.-Chem.-Hauptexamen
Januar 1972 bis September 1972	Diplomarbeit
ab Oktober 1972	Anfertigung der vorliegenden Arbeit
1. April 1973	Wissenschaftlicher Assistent (m.d.V.b.) am Institut für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum